

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

pour obtenir

le titre d'**Ingénieur Docteur**

par

Jean MOREAU

Ingénieur Chimiste E. C. I. L.

1^{re} Thèse :

Recherches sur l'oxydation des alliages binaires
fer-nickel et fer-chrome aux températures élevées

2^e Thèse :

Propositions données par la Faculté :

Application des traceurs à l'étude de la diffusion dans les corps solides

Soutenues le **23 MARS 1953** devant la Commission d'Examen :

Président : M. CHAUDRON

Examineurs : MM. R. HOCART

J. BENARD

1953

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

pour obtenir

le titre d'**Ingénieur Docteur**

par

Jean MOREAU

Ingénieur Chimiste E. C. I. L.

1^{re} Thèse :

Recherches sur l'oxydation des alliages binaires
fer-nickel et fer-chrome aux températures élevées

2^e Thèse :

Propositions données par la Faculté :

Application des traceurs à l'étude de la diffusion dans les corps solides

Soutenues le **23 MARS** ~~1953~~ devant la Commission d'Examen :

Président : M. CHAUDRON

Examineurs : MM. R. HOCART

J. BENARD



UNIVERSITÉ DE PARIS — FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen M. A. CHATELET.

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	Mlle COUSIN	T	Biologie animale (P.C.B.).
A. DENJOY	T	Théorie des Fonctions.	CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	P. DRACH	T	Zoologie.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.	KASTLER	T	Physique.
Robert LÉVY	T	Physiologie comparée.	CHATELET	T	Arithmétique et théorie des nombres.
M ^{me} RAMART-LUCAS..	T	Chimie organique.	EPHRUSSI	T	Génétique.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	WURMSER	T	Biologie physico-chimique.
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale.	BAUER	T	Chimie - Physique.
De BROGLIE	T	Théories physiques.	RIVIÈRE		Géologie (P.C.B.).
JOB	T	Chimie générale.	GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	LUCAS	T	Physique.
COMBES	T	Physiologie végétale.	A. THOMAS	T	Evolution des êtres organisés
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	ARNULF		Optique appliquée.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	MAX MORAND		Physique.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	SOLEILLET		Physique.
TOUSSAINT	T	Technique Aéronautique.	FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
M. CURIE	T	Physique (P.C.B.).	DANJON	T	Astronomie.
G. RIBAUD	T	Hautes températures.	FROMAGEOT	T	Chimie Biologique.
CHAZY	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	LAPORTE	T	Physique générale et Radio-activité.
CROZE	T	Physique théorique et physique céleste.	JANET	T	Mathématiques générales.
DUPONT	T	Théories chimiques.	PETIT	T	Biologie maritime.
VALIRON	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	GALLIEN	T	Biologie animale (P.C.B.).
VAVON	T	Analyse et mesures chimiques.	EICHORN		Biologie végétale (P.C.B.).
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	DE CUGNAC		Biologie végétale (P.C.B.).
Jacques BOURCART..	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	Mlle CAUCHOIS	T	Chimie-Physique.
AUEEL	T	Chimie biologique.	THELLIER		Physique du Globe.
M ^{me} JOLIOT-CURIE ...	T	Physique générale et Radio-activité.	AUDUBERT		Electrochimie.
PLANTEFOL	T	Botanique.	L'HÉRITIER		Génétique.
CABANNES	T	Recherches physiques.	GRIVET	T	Radio Electricité.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.	PONCIN		Mécanique des fluides.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	THIRY	T	Mécanique appliquée.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	DUBREIL		Mathématiques générales.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	QUELET		Chimie (P.C.B.).
WYART	T	Minéralogie.	CAGNIARD		Géophysique appliquée.
TEISSIER	T	Zoologie.	CHAMPETIER		Chimie appliquée.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	CUVILLIER		Géologie structurale et géologie appliquée.
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.	JUNG	T	Pétrographie.
MONNIER		Physiologie générale.	TRILLAT		Physique (P.C.B.).
PIVETEAU	T	Géologie.	WIEMANN		Chimie (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique.	LICHNEROWICZ		Mathématiques générales.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N. Supérieure).	JACQUINOT	T	Physique (P.C.B.).
SCHAEFFER	T	Physiologie des fonctions.	VASSY		Physique de l'atmosphère.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	DESTOUCHES		Théories physiques.
FAVARD	T	Mécanique générale.	M. PRUVOST	T	Géologie.
COULOMB	T	Physique du Globe.	AMIEL		Chimie (P.C.B.).
			HOCART		Minéralogie.
			MACHEBEUF		Microbiologie.
			J.-P. MATHIEU		Physique (P.C.B.).
			COUTEAUX		Biologie animale (P.C.B.).
			MAY		Biologie animale (P.C.B.).
			CHOQUET		Calcul différentiel.
			FELDMANN		Biologie (P.C.B.).
			GUINIER		Physique (P.C.B.).
			JOST		Biologie (P.C.B.).
			BENARD		Chimie (P.C.B.).

Secrétaire Ch. MONIER.

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MA FILLE

Profondément reconnaissant.

A MONSIEUR JACQUES BENARD

Hommage respectueux.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	3
--------------------	---

PREMIERE PARTIE

ETUDE DE L'OXYDATION DES ALLIAGES FER-NICKEL

CHAPITRE I. — <i>Etude micrographique de l'oxydation</i>	
1) Préparation des échantillons	7
2) Aspect général des échantillons oxydés	8
3) Etude de la couche externe d'oxyde	8
4) Mise en évidence d'une oxydation interne	9
5) Croissance isotherme de la couche mixte	9
CHAPITRE II. — <i>Analyse chimique des produits d'oxydation</i>	
1) Analyse de la couche externe	17
2) Analyse de la couche mixte interne	19
CHAPITRE III. — <i>Etude au moyen des Rayons X de la zone d'oxydation interne</i>	
1) Etude de l'évolution des phases de la zone d'oxydation interne	24
2) Etude de l'enrichissement en nickel dans la phase métallique	25
3) Etude comparée des résultats de l'analyse chimique et de l'analyse aux rayons X.	27
CHAPITRE IV. — <i>Interprétation des résultats</i>	
1) Caractères de la réaction d'oxydation sélective	31
2) Rôle de la diffusion aux différents stades de la réaction	32

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DE L'OXYDATION DES ALLIAGES FER-CHROME

CHAPITRE I. — <i>Comportement des différents oxydes de fer et de chrome aux températures élevées.</i>	
— <i>Etude de leurs solutions solides</i>	
1) Préparation et étude du chromite de fer FeCr_2O_4	36
2) Solutions solides Fe_3O_4 — FeCr_2O_4	38
3) Solutions solides Fe_2O_3 — Cr_2O_3	41
4) Passage de M_3O_4 à M_2O_3	41
4 bis) Passage inverse de M_2O_3 à M_3O_4	43
5) Diagramme ternaire FeO — Fe_2O_3 — Cr_2O_3	47
CHAPITRE II. — <i>Etude de l'oxydation des alliages fer-chrome</i>	
1) Généralités et appareillage	49
2) Etude micrographique de l'oxydation	52
3) Etude des constituants de l'alliage en cours d'oxydation	
a) Au moyen des rayons X	57
b) Par l'analyse chimique	59
CHAPITRE III. — <i>Etude du mécanisme de l'oxydation des alliages fer-chrome</i>	62

INTRODUCTION

Parmi les nombreux travaux relatifs à l'oxydation des métaux, ceux qui se rapportent à l'oxydation du fer et de ses alliages tiennent une place de choix. On rencontre dans la littérature de nombreuses observations relatives à l'influence protectrice exercée par certains éléments (Ni, Cr, Al, Si, etc.) sur le fer aux températures élevées. Malheureusement, la plupart de ces travaux ont été exécutés sur des alliages techniques dont la composition est complexe et parfois mal définie, et les résultats obtenus sont en général difficilement interprétables pour dégager des mécanismes fondamentaux de réaction.

En ce qui concerne l'étude des systèmes binaires fer-nickel et fer-chrome que nous nous sommes proposés d'étudier, on peut citer les travaux suivants :

Stead (1) et Dickenson (2) montrèrent les premiers les modifications qualitatives apportées aux couches d'oxydes formées sur le fer par addition de nickel. En 1923, Pfeil (3) consacre une étude à l'oxydation des alliages fer-nickel et essaye d'étendre à ce système les observations qu'il avait faites antérieurement au sujet de l'oxydation du fer pur (4). Il résultait de ces premiers travaux que l'oxydation du fer procédait d'une manière plus rapide que celle du nickel et qu'il apparaissait même du nickel pur noyé dans l'oxyde. Toutefois on ne possédait aucun renseignement précis sur les étapes successives de cette réaction.

L'étude des alliages binaires fer-chrome semble avoir été plus développée que celle des alliages fer-nickel. En 1934, Portevin, Pretet et Jolivet (5) à la suite d'une étude cinétique de l'oxydation de ces alliages font pour la première fois un examen des oxydes par la méthode micrographique, mais l'aspect très complexe observé rend l'interprétation du mécanisme très difficile. A la même époque, Rickett et Wood (6) confirment les observations de Pfeil (7) sur la diffusion dans l'étude de ce système. Depuis l'apparition des méthodes de diffraction électronique, les recherches se sont surtout orientées vers l'étude des films minces. C'est ainsi que Tokumitsu (8) et Quarell (9) étudient avec cette méthode la pellicule d'oxydes formée sur les aciers inoxydables à base de chrome, mais là encore de nombreuses difficultés apparaissent lorsqu'il s'agit d'identifier les oxydes formés dans ces conditions.

Nous avons pensé qu'une étude systématique de l'oxydation sur ces deux systèmes pouvait être reprise maintenant avec quelques chances de progrès. En effet les connaissances relatives à la constitution des oxydes complexes, qui peuvent prendre naissance à la surface de ces alliages, lorsqu'ils sont soumis à l'oxydation, se sont considérablement augmentées. De plus, les phénomènes de diffusion dans les réseaux cristallins ioniques, qui sont finalement à l'origine de tous les phénomènes observés dans les processus d'oxydation, sont également beaucoup mieux connus. Des recherches effectuées depuis une dizaine d'années dans le domaine des métaux purs par différents groupes de chercheurs, en particulier en France par Bénard et ses collaborateurs (10), ont montré tout le parti qu'on pouvait tirer de ces récentes acquisitions.

Nous avons jugé indispensable pour mener à bien ce travail d'opérer dans les conditions suivantes :

- Préparation d'alliages binaires de très haute pureté.
- Echelonnement des compositions dans un large domaine de concentrations.
- Réalisation d'un état physico-chimique parfaitement défini des surfaces.
- Etude préalable des systèmes d'oxydes qui peuvent se former dans les conditions de l'oxydation.

Les méthodes d'investigations auxquelles nous nous sommes adressées sont, l'examen au microscope métallographique des coupes effectuées sur les échantillons après oxydation, l'identification des structures cristallines des phases en présence par la diffraction des rayons X, la mesure très précise des paramètres cristallins par la méthode en retour, l'analyse chimique des différents oxydes.

Nous exposerons successivement les résultats de nos expériences concernant les alliages fer-nickel et les alliages fer-chrome.

Nous sommes heureux de pouvoir exprimer ici notre profonde et respectueuse reconnaissance à M. Jacques BENARD, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, non seulement pour la direction qu'il donna à nos recherches mais aussi pour l'intérêt constant qu'il nous a toujours témoigné.

Nous exprimons notre gratitude à la Direction de l'INSTITUT DE RECHERCHES DE LA SIDERURGIE, qui nous a assuré son appui matériel pendant les quatre années qui ont été nécessaires pour mener à bien notre travail et qui nous a donné les possibilités de l'imprimer.

Nous remercions MM. les membres du Jury et tout particulièrement M. Georges CHAUDRON, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, Directeur du Laboratoire Central des Traitements chimiques (C.N.R.S.) qui a bien voulu en assurer la présidence.

Nous remercions également nos camarades de laboratoire et tout particulièrement MM. BARDOLLE et ROBIN avec qui nous avons bien souvent collaboré.

PREMIERE PARTIE

ÉTUDE DE L'OXYDATION
DES ALLIAGES BINAIRES FER-NICKEL
AUX TEMPÉRATURES ÉLEVÉES

ÉTUDE MICROGRAPHIQUE DE L'OXYDATION

I. — PREPARATION DES ECHANTILLONS

Nos essais ont porté sur une série d'alliages dont les teneurs en nickel sont de 5, 10, 20, 30 %. Les autres éléments ne sont présents qu'à l'état de traces.

$C < 0,030 \%$; $Si < 0,050 \%$; $Mn < 0,020 \%$; $Al < 0,020 \%$ (sauf pour l'alliage à 5 % de nickel, qui en contient un peu plus).

Ces alliages ont été obtenus par fusion de métaux purs au four à induction et calmés à l'aluminium (*).

Les lingotins ainsi obtenus étaient laminés à chaud jusqu'à l'obtention de bandes de 2 mm d'épaisseur qui, après décapage et décalaminage, étaient laminées à froid jusqu'à 1 mm, 0,5 mm ou 0,3 mm suivant les besoins.

Des recherches antérieures sur l'oxydation du fer pur (10) ayant montré l'influence considérable de l'état de surface du métal sur la marche de l'oxydation, nous nous sommes attachés à réaliser pour tous les échantillons un état de surface rigoureusement identique en les soumettant avant tout traitement à un polissage avec un abrasif fin suivi d'un dégraissage au toluène. En effet lorsqu'on soumet à l'oxydation à l'air, à haute température et sans précautions spéciales, une lame de fer pur, il est rare que l'on obtienne une couche d'oxyde régulière et adhérente. D'une part, il apparaît fréquemment des pustules qui entraînent des irrégularités locales, parfois très importantes de l'oxyde, d'autre part, même en l'absence de ces pustules, il se produit presque toujours un décollement de la pellicule au cours du refroidissement.

En ce qui concerne les pustules, nous avons reconnu qu'un traitement de plusieurs heures à 850°C dans un vide de 10^{-3} mm de mercure permettait de les éviter, le métal étant soigneusement poli et dégraissé au préalable. Il est vraisemblable que ces pustules sont dues à des dégagements de gaz occlus dans le métal en des points particuliers, au cours de la première période de l'oxydation.

En ce qui concerne le maintien de l'adhérence, les travaux sur le fer pur avaient montré qu'il pouvait être réalisé en oxydant le métal à une température légèrement inférieure à celle du point de transformation $\alpha \rightleftharpoons \gamma$. Tenant compte des indications précédentes, nos échantillons ont été préparés de la façon suivante : des plaquettes de 1,5 cm de large sur 2 cm de long étaient placées dans un tube de silice fermé à une extrémité et relié par l'autre à un dispositif de pompage, qui assurait dans l'enceinte un vide de l'ordre de 10^{-3} mm de mercure. Le tube était porté à la température de 850°C pendant trois heures, et refroidi brusquement au terme de ce traitement. Un contrôle micrographique et au moyen de la diffraction des rayons X nous ont prouvé qu'ainsi toute trace d'oxyde superficiel provenant du laminage et toute orientation préférentielle due aux traitements mécaniques antérieurs ont été éliminées. La texture interne du métal est devenue parfaitement régulière.

Les plaquettes ainsi traitées sont oxydées à l'air dans un four vertical, avec réglage automatique de la température. Le tube laboratoire, ouvert à l'une de ses extrémités, est fermé à l'autre par une plaque métallique dans laquelle est pratiquée une petite ouverture, de sorte que l'atmosphère se trouve constamment renouvelée par convection pendant l'oxydation. La température, repérée par un couple thermoélectrique dont la soudure chaude est placée au voisinage de l'échantillon, est maintenue constante à $\pm 5^\circ\text{C}$. Elle est uniforme, dans les

(*) Nous remercions M. Colombier, Directeur des recherches des Aciéries Jacob Holtzer, d'avoir bien voulu faire élaborer nos alliages dans ses services.

mêmes limites, sur toute la longueur de l'échantillon. Il est inutile de chercher à réaliser une meilleure définition de la température d'oxydation, le dispositif devant assurer un brassage permanent au niveau de l'échantillon.

Pour effectuer l'oxydation de l'échantillon celui-ci était suspendu par un fil de nickel-chrome (80/20) dans la zone de température uniforme du four.

Après oxydation, en prenant toutes les précautions indiquées plus haut et dans les conditions où nous avons opéré, on obtient des couches oxydées compactes, dont la surface est lisse, la cassure brillante et la résistance mécanique élevée.

Dans certains cas, la pellicule d'oxyde se détache du métal au refroidissement, mais en général elle reste fortement adhérente à son support.

En vue de l'examen micrographique, les échantillons oxydés sont enrobés dans l'alliage de Wood et polis par les méthodes habituelles.

..

II. — ASPECT GENERAL DES ECHANTILLONS OXYDÉS (11)

Examinons tout d'abord l'aspect général des échantillons oxydés tel qu'il nous est révélé par l'examen au microscope métallographique. Nous prendrons en exemple l'alliage à 20 % de nickel oxydé pendant des temps croissants à 850°C. On peut distinguer plusieurs aspects successifs.

1. - Pendant une durée de l'ordre de 5 heures. — L'échantillon présente l'aspect donné par la figure 1. On distingue, en partant de la face externe en contact avec l'atmosphère :

- Une couche d'oxyde compact qui réalise une séparation complète entre le métal et l'atmosphère.
- Une couche mince d'aspect métallique exempte d'oxyde.
- Une couche interne comportant deux phases intimement mêlées (métal et oxyde), que nous appellerons désormais *couche mixte*.
- L'alliage intact.

2. - Au delà de 5 heures d'oxydation. — On assiste à la disparition de la couche métallique superficielle progressivement envahie par de l'oxyde. Quant à la couche mixte et à la couche d'oxyde compact, elles continuent à se développer aux dépens de l'alliage sous-jacent.

3. - Pour des durées d'oxydation prolongées au delà de 100 heures la couche mixte envahit l'ensemble de l'échantillon (fig. 2).

L'aspect général des échantillons oxydés n'est pas sensiblement différent lorsqu'on fait varier la température de 700 à 1.050°C et la teneur en nickel de 5 à 30 %. Seules les vitesses de croissance des couches se trouvent modifiées.

Cet examen préliminaire montre que, contrairement à ce qui se produit dans le cas du fer pur, où la réaction d'oxydation ne se manifeste jamais au delà de l'interface métal-oxyde, les alliages fer-nickel donnent lieu à une oxydation interne, qui se superpose à la réaction d'oxydation superficielle normale.

..

III. — ETUDE DE LA COUCHE EXTERNE D'OXYDE

Après polissage, l'examen au microscope de la couche supérieure d'oxyde compact ne donne que peu de renseignements sur sa structure. Elle apparaît comme une bande grise et mate, et présente seulement des cavernes et quelques fissures transversales, parallèles dans leur direction générale à la surface. Ces fissures ne semblent pas affecter la marche de l'oxydation, et leur présence doit être associée au fait que la pellicule est fortement adhérente au métal et ne peut être détachée même après refroidissement. Au cours de celui-ci, la différence de contraction entre le métal et les constituants de la pellicule, due aux inégalités de coefficient de dilatation des divers corps en présence, crée des tensions qui se traduisent par l'apparition de fissures.

Pour faire apparaître la structure et permettre d'identifier les principaux constituants, il est nécessaire de faire une courte attaque (20 secondes) au moyen d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 5 % (fig. 3).

enrobé, poli et examiné au microscope. Les épaisseurs moyennes de la couche mixte interne étaient mesurées à l'aide d'un micromètre oculaire ou sur verre dépoli.

Nous avons construit pour l'alliage fer-nickel à 20 % de Ni le réseau d'isothermes correspondant aux températures de 700, 850, 900 et 950°C. Nous obtenons ainsi, en exceptant les premiers instants de l'oxydation, un faisceau de quatre droites (fig. 8).

La loi de croissance en régime de la couche mixte, en fonction du temps, peut donc s'écrire, à une température donnée :

$$e = k t + k_1 .$$

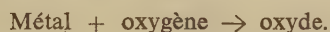
La vitesse de croissance de la couche mixte est constante à une température donnée, et le tableau suivant indique les épaisseurs mesurées dans le cas de l'alliage fer-nickel à 20 % de Ni.

Température	Durée d'oxydation						
	0 h 30 min	1 h	2 h	5 h	18 h	24 h	26 h
700°	—	5	7,5	12,5	19		23
850°	4	7	17	22	44	53	
900°	5	12,5	20	30	59		77
950°	7	20	26	43	85	102	

Les mesures sont prises avec un grossissement égal à 400

Deux hypothèses peuvent alors se présenter :

a) *Le phénomène n'est pas régi par la diffusion.* — La couche superficielle d'oxydes est supposée poreuse, et l'oxygène de l'air la traverse sans difficultés jusqu'au front de contact oxyde-métal au niveau duquel a lieu la réaction :



b) *Le phénomène est régi par la diffusion.* — La seule diffusion que l'on puisse considérer dans ce cas est celle de l'oxygène à travers la couche superficielle d'oxydes, vers la partie interne de la couche mixte. Il semblait alors que la loi de croissance de cette couche doive être parabolique. Si nous admettons cette hypothèse, nous savons que, dans certaines conditions, la loi de croissance peut rester linéaire, tout au moins pour de courtes durées de l'oxydation.

En effet, la formation de cette couche est conditionnée par les deux facteurs : vitesse de diffusion de l'oxygène à travers les oxydes et vitesse d'oxydation du métal au front de la couche mixte. Or nous savons que si, parmi les différents processus qui déterminent une loi, l'un d'eux est plus lent que l'autre, c'est lui qui détermine la vitesse de réaction. Si donc, à une température donnée, la vitesse d'oxydation du métal est plus faible que la vitesse de diffusion de l'oxygène, la réaction sera conditionnée par le premier facteur. Nous rejoignons ainsi la première hypothèse.

Nous avons vu en effet, dans l'étude micrographique précédente, la présence de l'oxygène au front d'oxydation de la couche mixte. Sans toutefois rejeter l'hypothèse d'une diffusion de l'oxygène dans le réseau cristallin des oxydes, nous pouvons conclure que le mécanisme de croissance de la couche mixte interne sera essentiellement conditionné par la réaction d'oxydation du métal.

**

L'aspect observé est identique à celui qu'avaient signalé antérieurement Bénard et Coquelle dans l'oxydation du fer pur (10). On distingue, depuis la face externe en contact avec l'atmosphère jusqu'à la face interne les oxydes suivants :

- Fe_2O_3 en couche mince, dont la surface externe est assez régulière.
- Fe_3O_4 compact, dont les limites supérieures et inférieures sont également régulières.
- FeO , dont les cristaux sont perpendiculaires à la surface libre et dans lequel on voit apparaître une fine précipitation de Fe_3O_4 .

La seule différence est que l'aspect présenté par les alliages fer-nickel à 800°C correspond à celui observé sur le fer pur à 950°C , température nettement supérieure. Ceci indique donc que pour **une même température**, la diffusion du fer à travers la pellicule d'oxyde est nettement moins active, lorsqu'il s'agit de l'oxydation d'un alliage fer-nickel que lorsqu'il s'agit de l'oxydation du fer pur.

..

IV. — MISE EN EVIDENCE D'UNE OXYDATION INTERNE

Examinons maintenant de façon détaillée la couche mixte interne métal-oxyde que nous avons identifiée dans l'examen micrographique préliminaire. Pour les durées d'oxydation très courtes, elle est constituée de granules d'oxyde dispersés au sein d'une phase métallique. Lorsque l'oxydation se poursuit, l'aspect se modifie progressivement jusqu'à présenter des granules de métal entourés d'oxyde.

Le développement de cette couche à l'intérieur de l'alliage présente trois aspects distincts :

1. - Diffusion intergranulaire de l'oxygène. — Au front d'oxydation, les joints des grains du métal apparaissent d'une manière plus accusée que dans l'alliage intact. En effet, une attaque avec une solution alcoolique à 4 % d'acide picrique révèle les contours des grains sous-jacents à la couche mixte, tandis que la structure du cœur de l'alliage n'apparaît pas avec ce réactif. Cet effet se fait déjà sentir sur un échantillon oxydé à 850°C pendant 30 min. Ceci provient vraisemblablement d'une dislocation des grains de l'alliage, par l'oxygène diffusant vers l'intérieur, à travers les couches d'oxyde supérieur, sous une concentration insuffisante pour donner naissance à un oxyde visible au microscope.

2. - Oxydation intergranulaire. — Aux joints des grains apparaissent des granules d'oxyde qui se développent progressivement par suite de l'accroissement de la concentration locale en oxygène. Au bout d'un certain temps, ceux-ci finissent par se réunir les uns aux autres en chapelets isolant des noyaux métalliques (*fig. 4*).

3. - Oxydation intragranulaire. — Lorsque la formation d'oxyde intergranulaire est assez avancée, on assiste à une fine précipitation d'oxyde intragranulaire dans les zones externes des noyaux métalliques isolés au stade précédent (*fig. 5*). Ces observations témoignent donc de l'existence d'une diffusion préférentielle de l'oxygène aux limites des grains de l'alliage fer-nickel aux débuts de l'oxydation, mais elles témoignent également de la diffusion ultérieure de l'oxygène à l'intérieur des grains eux-mêmes. On peut remarquer que la formation d'oxyde intragranulaire qui en résulte constitue la transposition, à l'échelle du cristal isolé, du mécanisme d'oxydation observé pour l'ensemble de l'échantillon. L'oxyde intergranulaire joue ici le rôle de véhicule de l'oxygène et sa surface de contact (A'B') avec chaque cristal joue le même rôle que celui de l'interface initiale (AB) (*fig. 6*).

Grâce à cette succession d'opérations, la couche mixte peut se développer de proche en proche et l'oxydation se propage jusqu'au cœur de l'alliage (*fig. 7*).

..

V. — CROISSANCE ISOTHERME DE LA COUCHE MIXTE

A la suite de l'étude qualitative précédente, nous nous sommes proposés d'étudier quantitativement la vitesse de propagation de l'oxydation interne dans l'alliage. Dans ce but, nous avons préparé, pour chaque température, une série d'échantillons correspondant à des durées d'oxydation croissantes. Chaque échantillon était

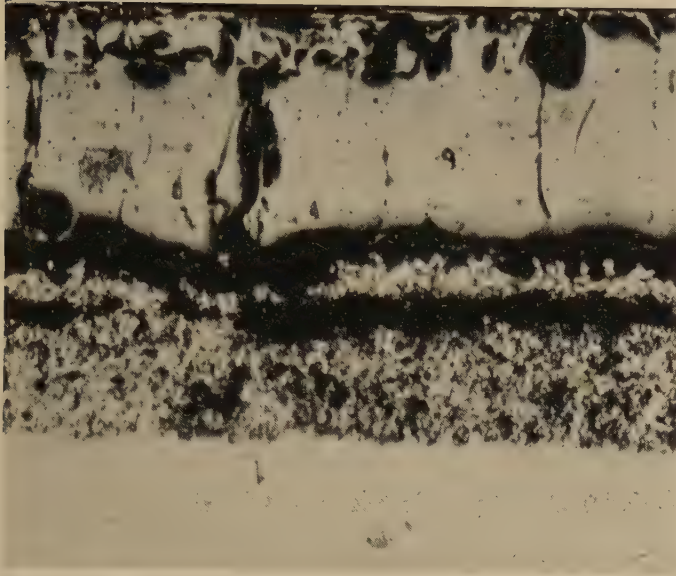


Fig. 1. — Aspect micrographique d'ensemble d'un alliage fer-nickel oxyde (alliage Fe-Ni à 20 % Ni, oxydé 5 h à 850°C).

← Oxyde compact

← Couche mixte

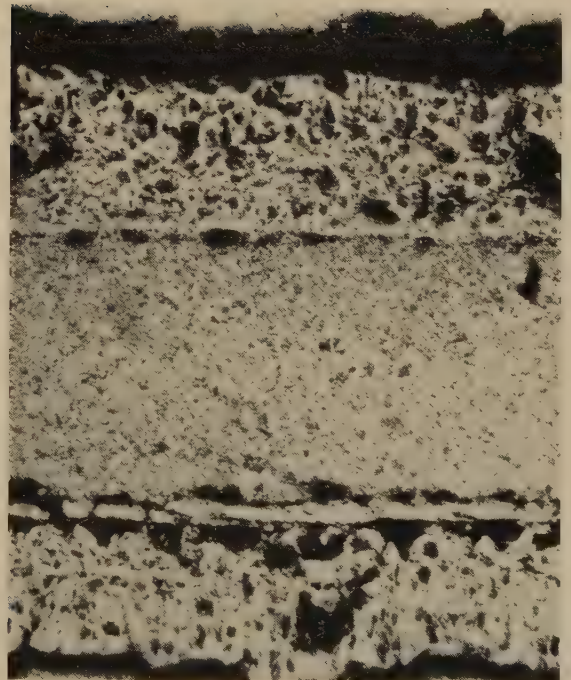
← Alliage intact

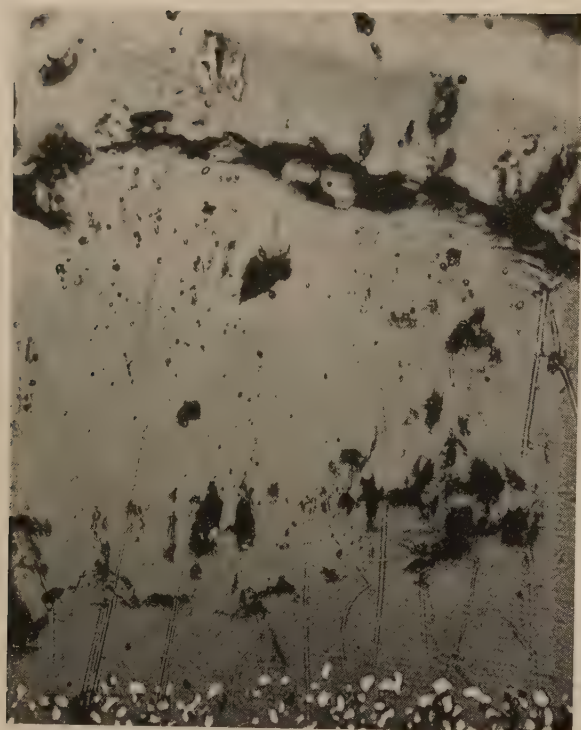
Fig. 2. — Alliage identique à celui de la figure 1, oxydé 150 h à 850°C.

Oxyde compact →

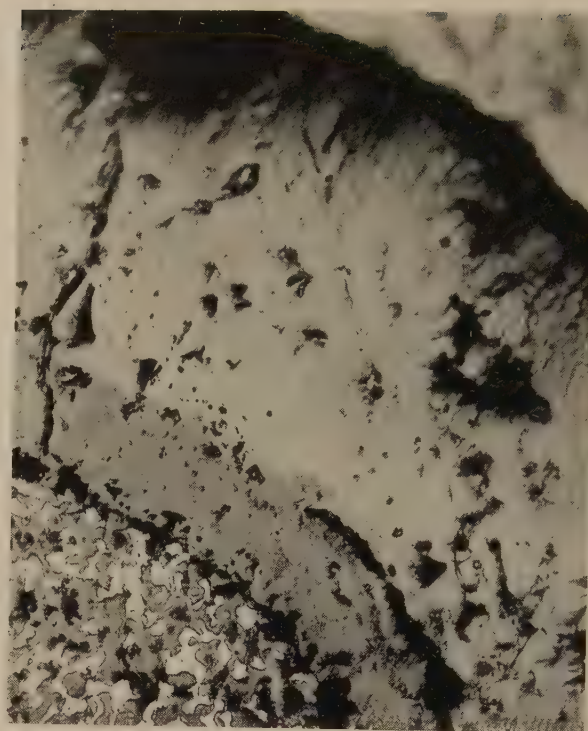
Couche mixte →

Oxyde compact →

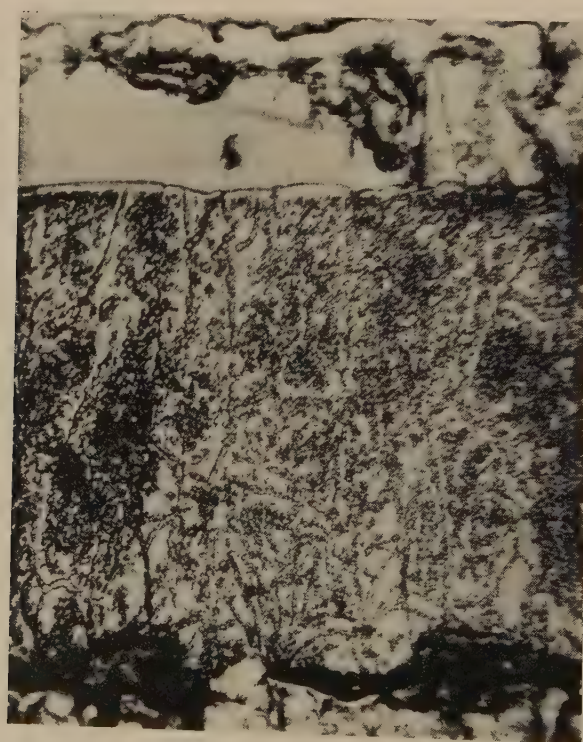




(a)



(b)



(c)

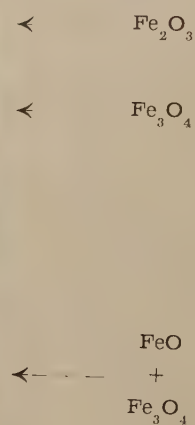
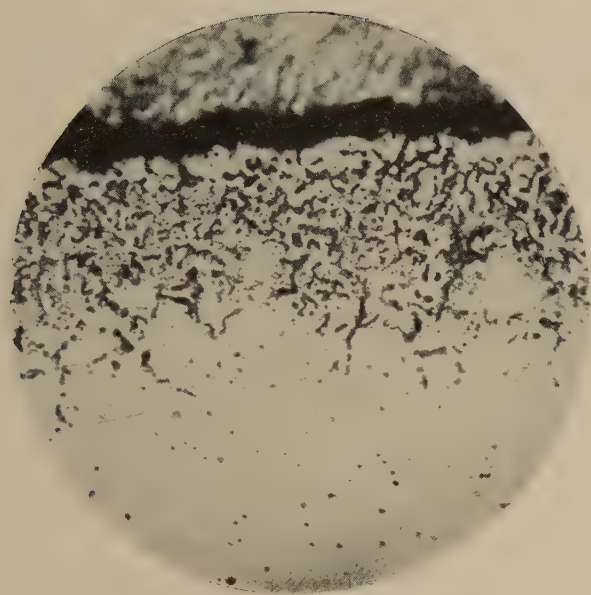


Fig. 3. — Pellicules d'oxydes formées sur le fer pur à température supérieure à 910°C ou sur les alliages Fe-Ni à 850°C ($\times 400$).

- (a) Pellicule d'oxydes formés sur l'alliage Fe-Ni à 5 % de Ni oxydé 10 h à 850°C
- (b) Pellicule d'oxydes formés sur l'alliage Fe-Ni à 30 % de Ni oxydé 10 h à 850°C
- (c) Après attaque chimique de la couche externe d'oxyde.



← Zone métallique superficielle
enrichie en nickel.

← Couche mixte.

← Alliage intact.

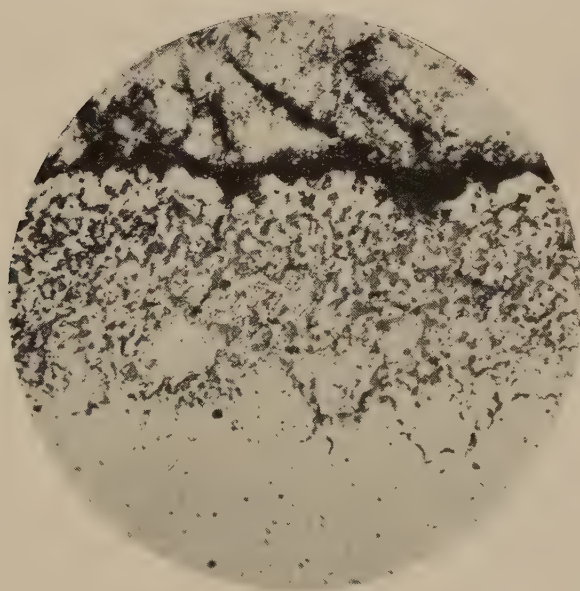
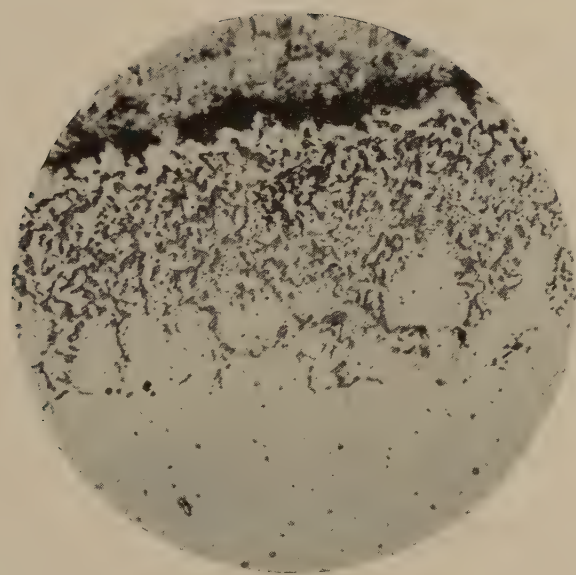


Fig. 4. — Aspects micrographiques de la couche mixte interne montrant la diffusion intergranulaire à sa partie inférieure ($\times 400$).

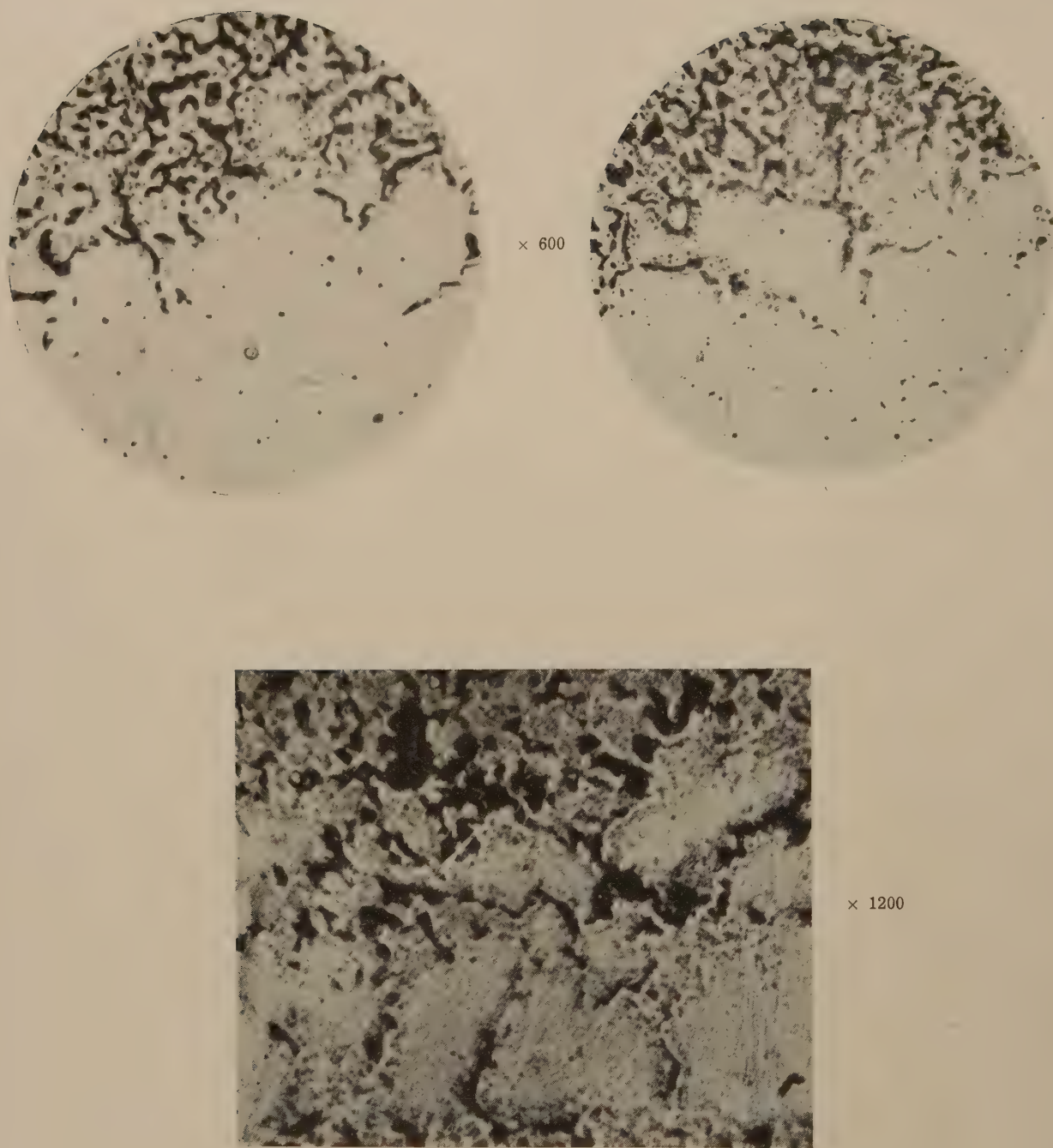


Fig. 5. — Aspects micrographiques de la couche mixte interne montrant à la fois la diffusion intergranulaire et intragranulaire dans l'alliage.

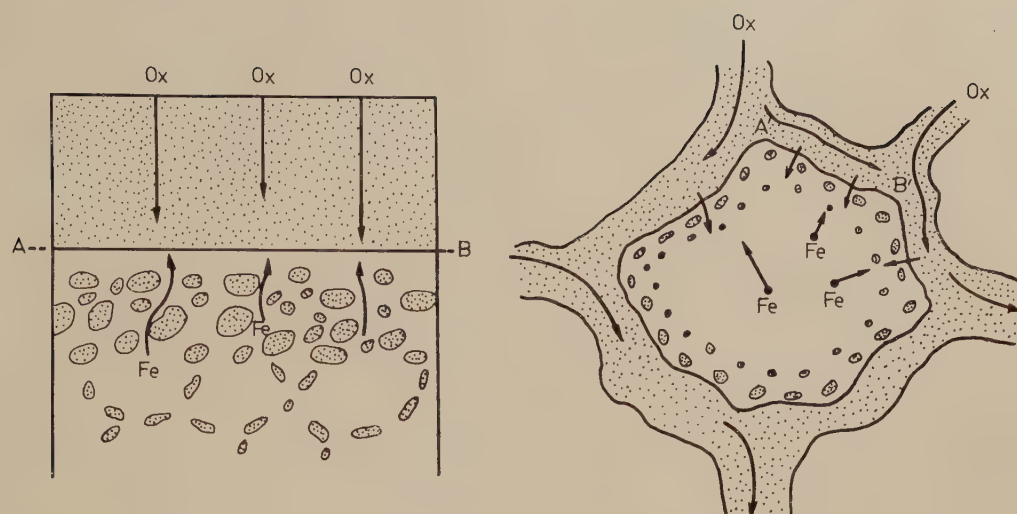


Fig. 6. — Analogie entre le mécanisme de l'oxydation d'un cristal de la solution solide et celui de l'ensemble de l'alliage.

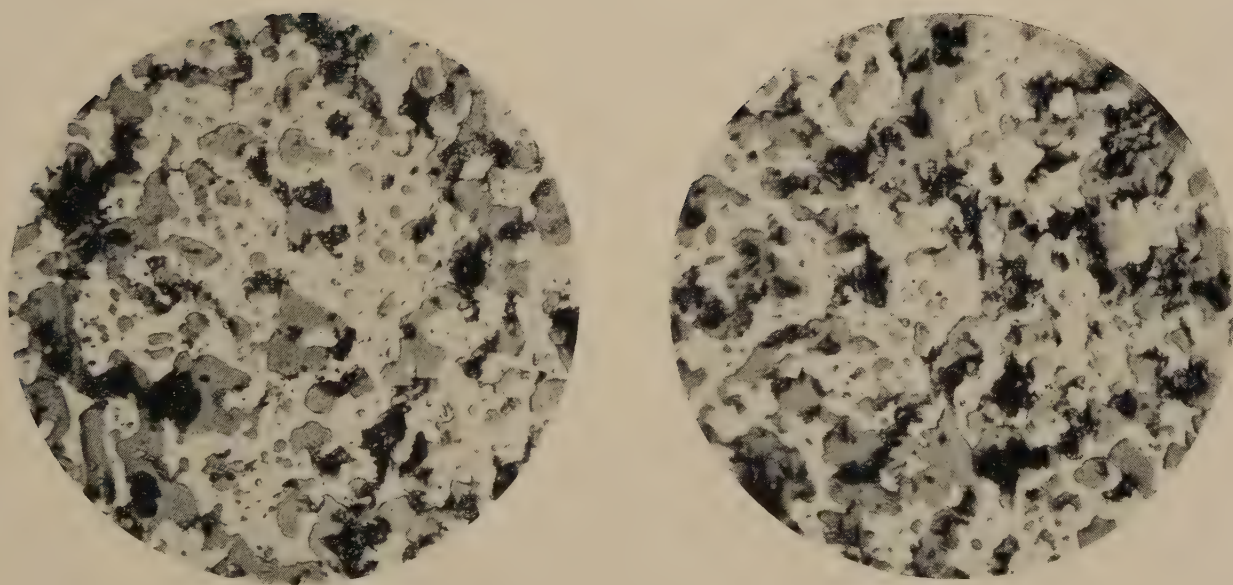


Fig. 7. — Aspects micrographiques dans la période avancée de l'oxydation interne ($\times 850$).

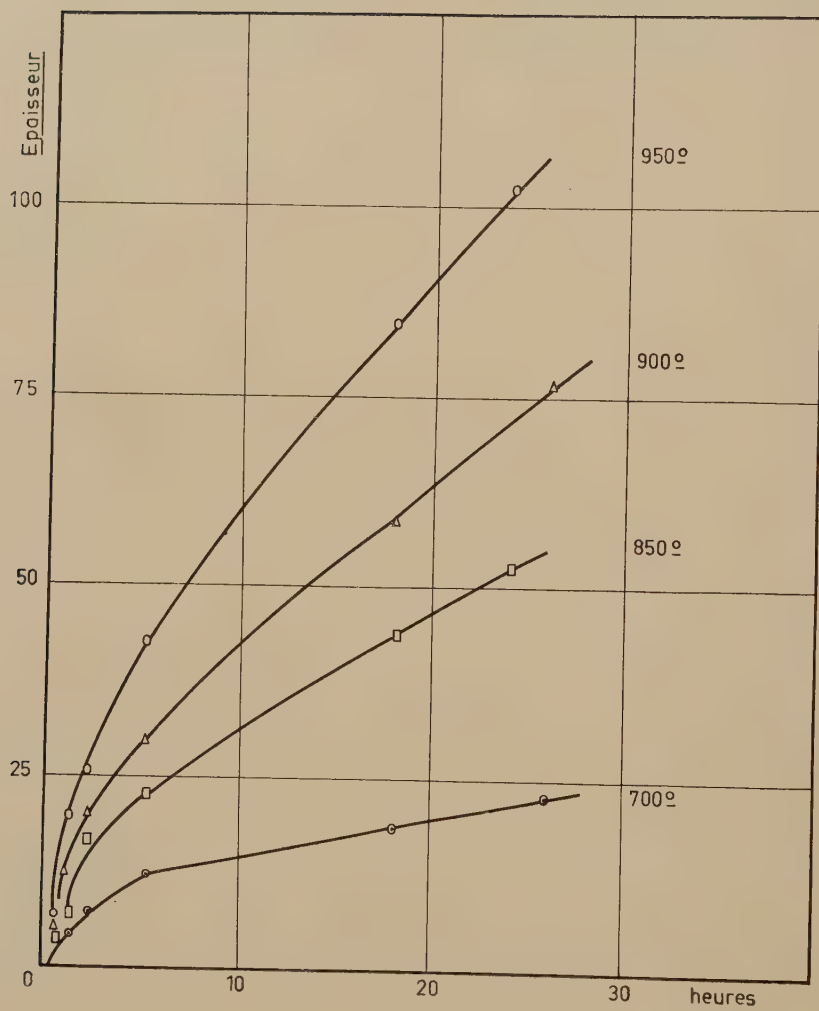


Fig. 8. — Croissance isotherme de l'épaisseur de la couche mixte.

CHAPITRE II

ANALYSE CHIMIQUE DES PRODUITS D'OXYDATION

L'examen micrographique des échantillons d'alliages oxydés nous a démontré la présence de couches successives, formées de constituants différents. Il nous est apparu indispensable de déterminer tout d'abord la composition chimique de chacune d'elles pour savoir, en particulier, dans quelle mesure les vitesses d'oxydation des deux éléments constitutifs de l'alliage pouvaient différer.

L'analyse chimique a porté d'une part sur la détermination des constituants de la couche externe, dont tous les caractères micrographiques sont identiques aux oxydes de fer, et d'autre part sur la couche interne à différents niveaux (11).

*
**

I. — ANALYSE DE LA COUCHE EXTERNE

Le décollement de la couche externe d'oxyde compact est réalisé en plaçant l'échantillon oxydé à la cathode, dans une solution sulfurique diluée (la quantité d'acide sulfurique ajoutée, quelques cm³/100, est juste nécessaire pour rendre l'eau conductrice) contenant 10 % de pyridine agissant comme inhibiteur. La densité de courant est de l'ordre de 5 ampères par dm² sous une tension de 6 volts.

Au bout d'un certain temps, plus ou moins long suivant les échantillons, l'oxyde se détache sous l'effort du violent courant d'hydrogène, et le métal sous-jacent est parfaitement mis à nu.

On dose colorimétriquement le Ni présent dans l'oxyde. On sait que les ions Ni²⁺, en présence de diméthylglyoxime et d'un oxydant, donnent, en milieu NH₄⁺, un composé Ni³⁺ soluble, de coloration rouge. Les ions Fe³⁺ sont complexés par l'acide tartrique. Ce dosage a été réalisé de la façon suivante (12) :

Dans une partie aliquote (25 ou 50 cm³) d'une liqueur chlorhydrique provenant de la mise en solution de l'oxyde, on ajoute 10 cm³ d'acide tartrique à 10 % pour complexer les ions Fe³⁺ et 5 cm³ d'eau de brome. Après avoir agité, l'addition de 5 cm³ de NH₄OH et 10 cm³ d'une solution alcoolique à 1 % de diméthylglyoxime donne la coloration rouge caractéristique du complexe nickel diméthylglyoxime, sans formation de précipité.

Les mesures colorimétriques effectuées sur des pellicules d'oxyde décollées de leur support, à l'aide de l'électrophotomètre P. Meunier (13) ont donné les résultats suivants (tableau ci-après) :

L'examen des résultats portés dans ce tableau montre que les traces de nickel, dosables par ce procédé, proviennent de l'arrachement de particules métalliques se trouvant dans la couche interne à l'interface métal-oxyde.

La couche externe d'oxyde compact est rigoureusement exempte de nickel même pour des durées d'oxydation prolongées, de l'ordre de 100 h, à 850 et 900°C. Elle n'est donc composée exclusivement que des oxydes de fer Fe₂O₃, Fe₃O₄ et FeO, confirmant ainsi l'oxydation sélective du fer dans les alliages fer-nickel.

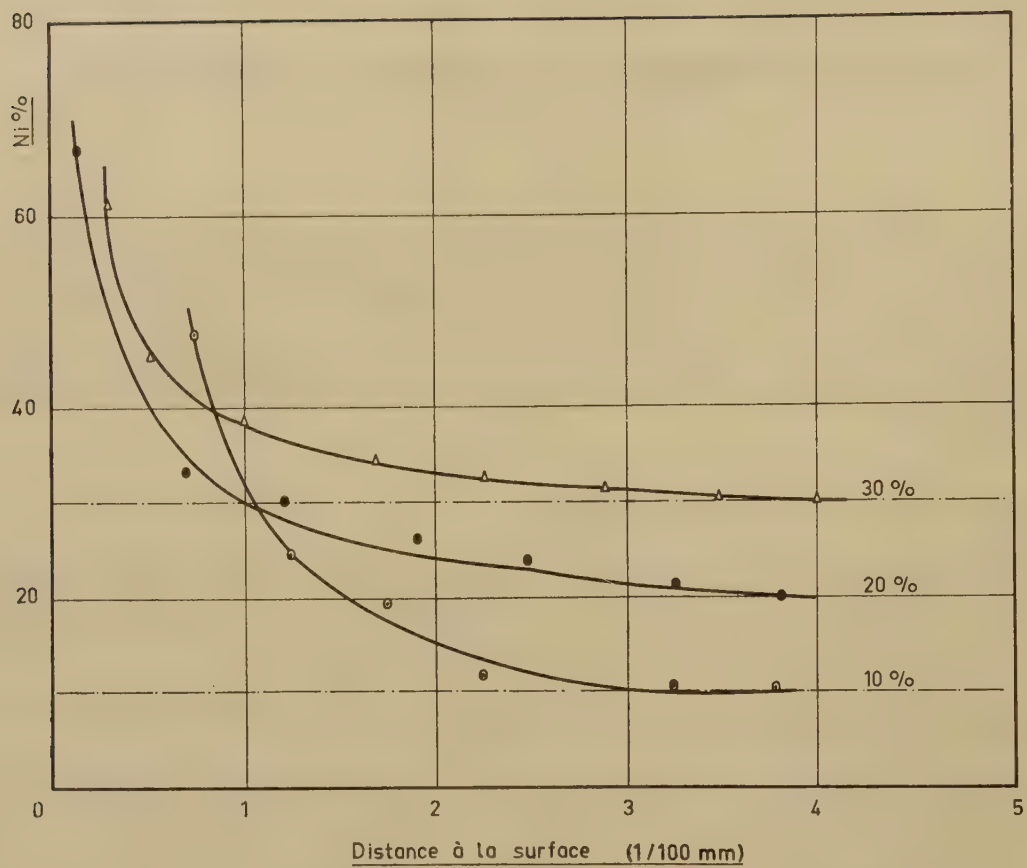


Fig. 9. — Variation de la concentration en nickel des alliages oxydés en fonction de la profondeur.

Alliage étudié	Température d'oxydation °C	Durée d'oxydation h	Ni %, exprimé en NiO %
10 % de Ni	900	8	0,35
		10	0,44
		15	0,26
		75	0,84
20 % de Ni	900	10	0,52
		35	0,64
		58	0,77
		120	0,56
30 % de Ni	850	8	0,24
		15	0,42
		96	0,38

II. — ANALYSE DE LA COUCHE MIXTE INTERNE

Après avoir soigneusement lavé à l'eau, à l'alcool et séché, les échantillons précédents sont soumis à une série de dissolutions anodiques dans des bains d'acide chlorhydrique à 10 %. L'intensité du courant et la durée d'électrolyse sont choisies de telle sorte que l'on ait une dissolution régulière sur les faces de l'échantillon et que la variation d'épaisseur soit de l'ordre de 1/100 mm. Après chaque dissolution, l'échantillon est lavé, séché et pesé. On dose le nickel dans chacun des bains obtenus, par pesée du précipité de nickel-diméthylglyoxime formé.

Après plusieurs dissolutions, une feuille très mince, d'aspect métallique, qui a résisté à l'attaque anodique, se détache de la surface de l'échantillon. Cette feuille, qui correspond à la partie la plus superficielle de la couche mixte, n'est autre que la couche métallique privée d'oxyde, que nous avons observée au microscope à la base des oxydes compacts.

■
**

Si l'on porte sur un graphique les teneurs en nickel de chacune des solutions obtenues en fonction de la distance à la surface, on obtient des courbes décroissantes. Le premier point, qui correspond à la zone externe, est donné par l'analyse de la feuille qui s'est détachée par électrolyse. Cet enrichissement peut être considérable, puisque la concentration en nickel ainsi mesurée atteint des valeurs voisines de 70 % et que la modification de l'alliage se manifeste à des profondeurs de l'ordre de 5/100 mm, par exemple dans le cas de l'alliage Fe-Ni à 10 % de Ni oxydé 7 h 30 min à 700°C (fig. 9).

D'autre part on constate que, pour un même alliage oxydé à une température déterminée, pendant des temps croissants, la courbe représentant la concentration des différentes feuilles métalliques isolées en fonction de la durée d'oxydation passe par un maximum (fig. 10).

*
**

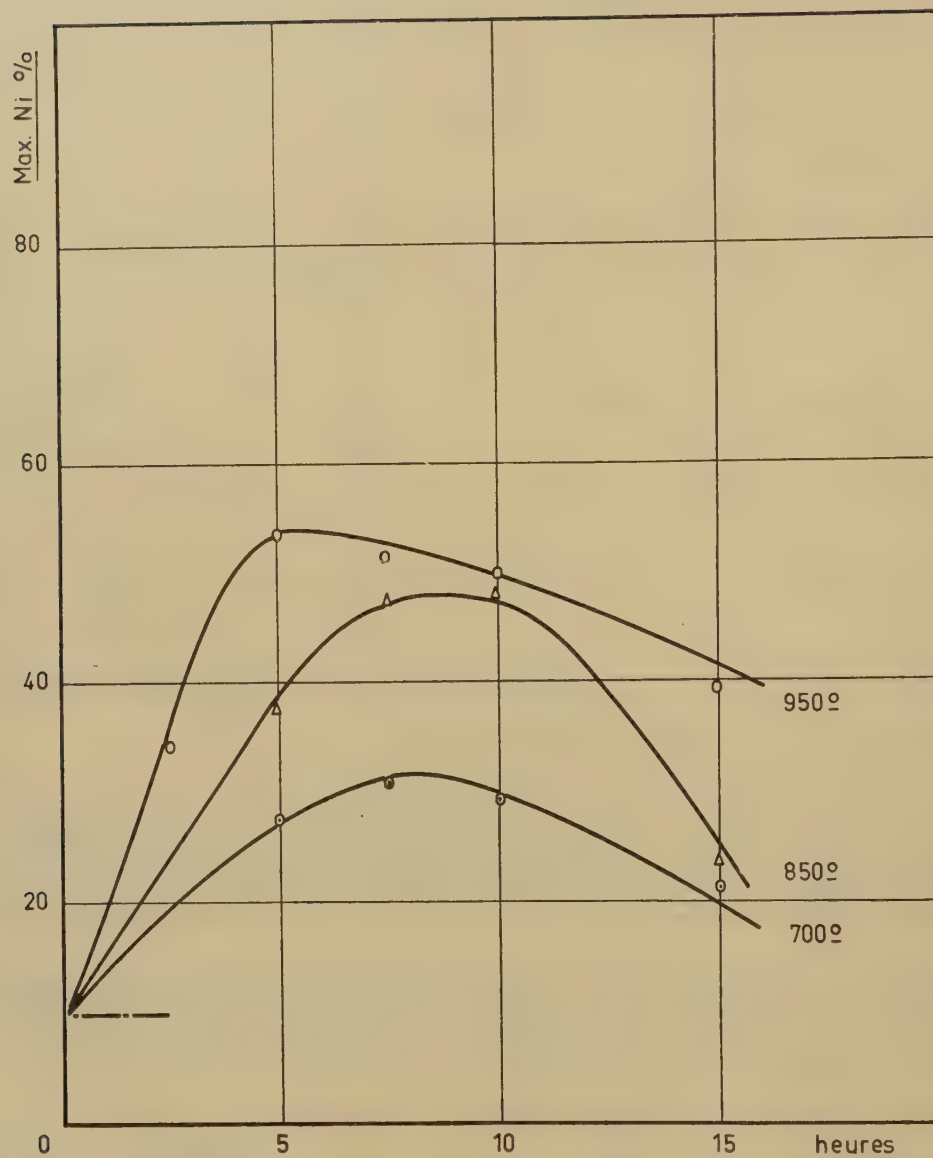


Fig. 10 a. — Influence de la durée d'oxydation sur l'enrichissement superficiel en nickel des alliages oxydés :

Alliage à 10 % Ni.

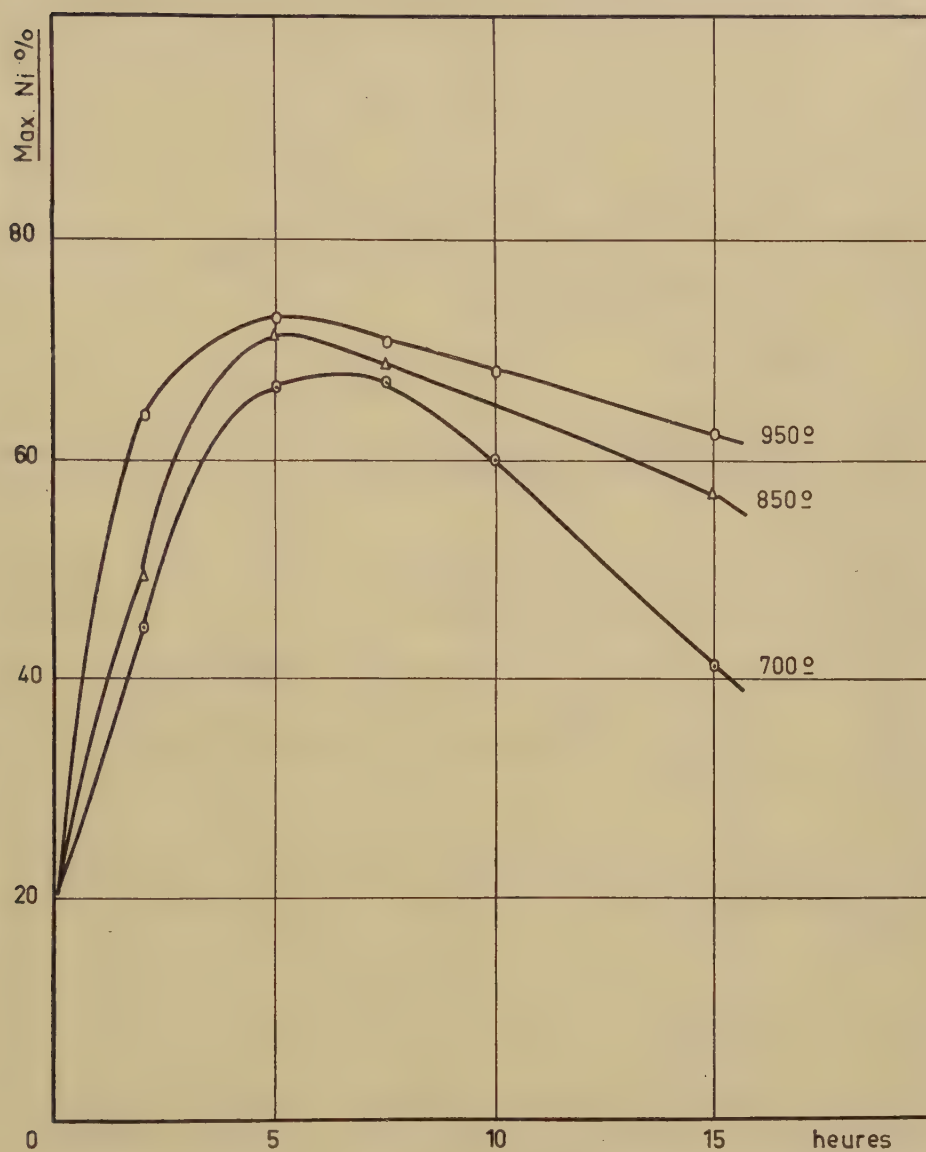


Fig. 10 b. — Influence de la durée d'oxydation sur l'enrichissement superficiel en nickel des alliages oxydés :

Alliage à 20 % Ni.

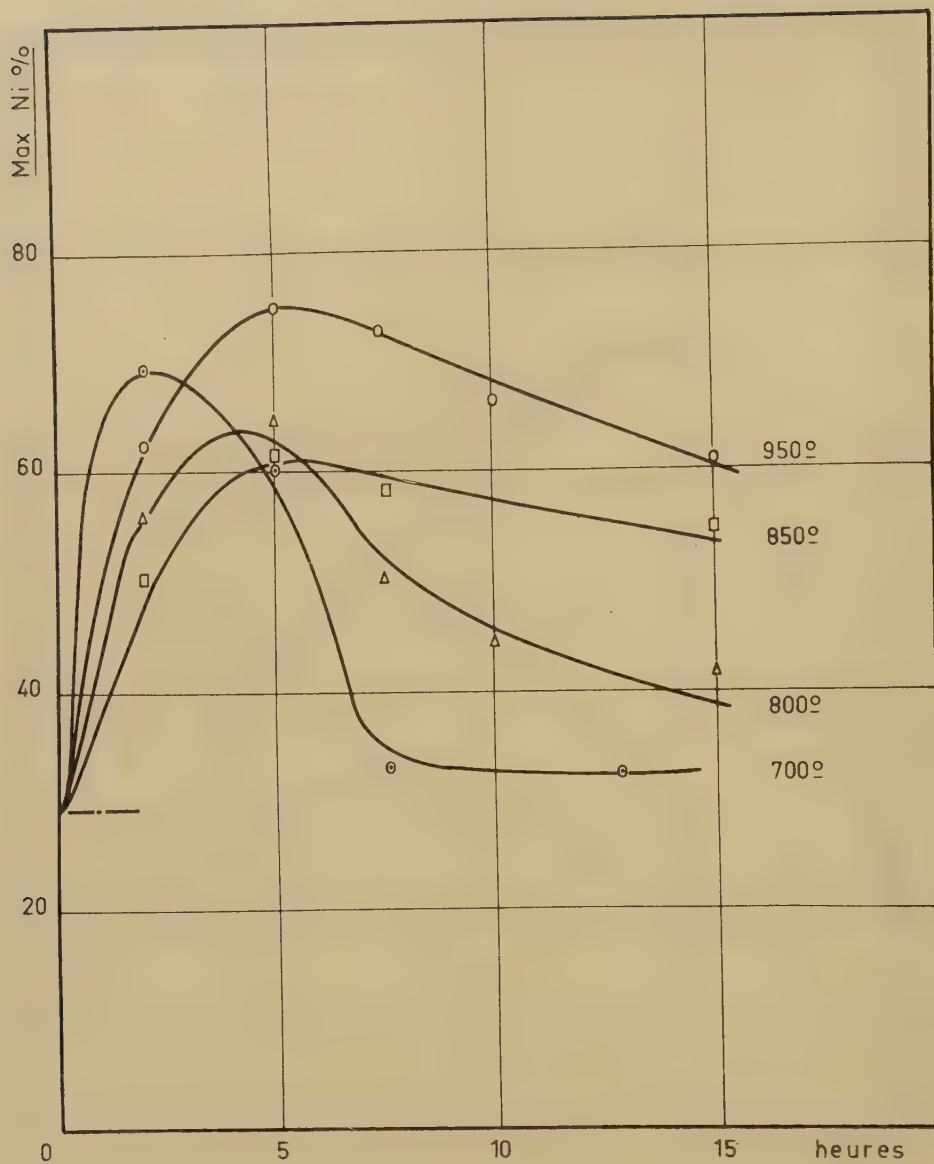


Fig. 10 c. — Influence de la durée d'oxydation sur l'enrichissement superficiel en nickel des alliages oxydés :

Alliage à 30 % Ni.

**Exemple d'analyse effectuée sur une plaquette FeNi à 30 % de Ni, oxydée 2 h à 850°C,
privée de son oxyde superficiel**

Poids de l'échantillon		Epaisseur 10 ⁻² mm	Δp mmg	Δe (*) 10 ⁻² mm	Diméthyl précipitée mg	Ni %
I	3 = Ech. + 0,5374	82				
II		81,5	8,1	0,5	20,0	50,2
III	0,5714	80,5	44,0	1	88,8	41,03
IV	0,6102	79,5	38,8	1	84,2	44,1
V	0,6614	79	51,2	0,5	98,8	39,2
VI	0,7202	78	47,6	1	70,3	30,02

(*) La variation d'épaisseur Δe doit être divisée par deux pour avoir l'épaisseur réelle de la tranche de couche mixte dissoute durant l'électrolyse.

Le tableau ci-après résume quelques-uns des résultats obtenus à des températures étudiées :

Composition de l'alliage de	Température d'oxydation °C	Concentration Ni % pour des temps d'oxydation				
		2 h	5 h	7 h 30 min	10 h	15 h
10 % de Ni	700		27,6	30,8	29,1	20,9
	850	—	37,8	47,3	48,1	23,5
20 % de Ni	700	44,7	66,6	67,4	60,3	41,5
	850	50,0	71,4	68,2	64,6	56,8
30 % de Ni	700	69,2	61,3	32,5	—	32,1
	850	50,2	61	58,02	—	54,5

Les teneurs les plus élevées en nickel indiquées par l'analyse sont certainement encore inférieures à la concentration maximum qui doit exister réellement au voisinage immédiat de l'interface oxyde-couche mixte. En effet, la concentration décroît régulièrement à partir de la surface, et les analyses, bien que portant sur des épaisseurs très faibles de métal, donnent des résultats qui sont déjà des valeurs moyennes.

Compte tenu des résultats précédents, la question se posait donc de savoir si la courbe de concentration pouvait se prolonger jusqu'au nickel pur.

ÉTUDE AU MOYEN DES RAYONS X DE LA ZONE D'OXYDATION INTERNE

En vue de l'interprétation du mécanisme de l'oxydation sélective il était intéressant :

- 1 — de connaître la nature des constituants de la couche mixte interne aux différents stades de la réaction ;
- 2 — de savoir si la concentration en nickel de la feuille métallique indiquée par l'analyse chimique est réellement la teneur maximum réalisée au voisinage immédiat de la surface ;
- 3 — de savoir si l'oxydation sélective observée dans la période initiale se poursuit jusqu'à disparition du fer dans l'ensemble de l'échantillon, avant que s'amorce l'oxydation du nickel ;
- 4 — de savoir quels sont les rôles respectifs de la diffusion de l'oxygène et du fer durant l'oxydation.

..

I. — ETUDE DE L'ÉVOLUTION DES PHASES DE LA ZONE D'OXYDATION INTERNE

Nous nous sommes adressés dans ce but à l'analyse au moyen des rayons X par la méthode Debye-Scherrer.

Ces essais ont porté sur des couches mixtes internes, obtenues à partir des plaquettes dont la teneur initiale en nickel était variable (5, 10, 20 et 30 %). Les plaquettes étaient oxydées à température constante (850°C) pendant des temps croissants allant de 36 à 260 heures.

La couche mixte est séparée mécaniquement de la couche supérieure des oxydes de fer, et broyée au mortier d'agate jusqu'à l'obtention d'une poudre fine microcristalline.

Les diagrammes effectués avec le rayonnement $\lambda K\alpha$ du cobalt révèlent la coexistence d'une phase oxyde et d'une phase métallique.

1. - Phase oxyde. — Cette phase, de structure cubique à faces centrées, a un paramètre cristallin variant de 4,27 à 4,30 Å. Elle correspond à du protoxyde de fer FeO dont les petites variations de paramètre cristallin observées se justifient par les écarts à la stoechiométrie de cet oxyde (14).

L'observation des diagrammes montre que, même à un stade avancé de l'oxydation, l'oxyde formé au cœur de l'alliage est encore constitué en majeure partie par FeO.

Lorsque la durée de l'oxydation se prolonge, on assiste à un passage de l'oxyde FeO à l'oxyde Fe_3O_4 , qui se manifeste par son diagramme de rayons X (structure cubique type spinelle), par exemple sur l'alliage à 20 % de Ni oxydé 96 h à 850°C.

Enfin, dans un dernier stade, l'oxyde Fe_3O_4 , à son tour, se transforme en Fe_2O_3 (structure rhomboédrique), identifié par son diagramme de rayons X sur l'alliage à 20 % de Ni oxydé à 850°C après des durées supérieures à 300 h, ou sur l'alliage à 30 % de Ni oxydé à la même température pendant 220 heures.

En aucun cas il n'a été possible de mettre en évidence la présence du diagramme de rayons X relatif à l'oxyde NiO, pur ou en solution solide avec FeO, car le paramètre aurait alors présenté des valeurs intermédiaires entre celle de FeO ($a = 4,27$ Å) et celle de NiO ($a = 4,17$ Å).

En ce qui concerne le ferrite de nickel Fe_2NiO_4 , l'analyse par les rayons X ne permet pas en toute rigueur d'en affirmer l'absence lorsque le système renferme un grand excès de Fe_3O_4 , par suite de la similitude de structure cubique de ces deux corps et de leur facilité à former des solutions solides. Elle permet par contre de l'affirmer lorsque le fer est passé à l'état de Fe_2O_3 le diagramme de cet oxyde étant totalement différent de celui du ferrite.

..

2. - Phase métallique. — Cette phase, de structure cubique à faces centrées, a un paramètre cristallin a variant de 3,595 à 3,545, correspondant à une solution solide Fe-Ni très enrichie en nickel, dont l'étude plus poussée fait l'objet du paragraphe suivant.

Tableau résumant l'évolution des phases pour l'alliage Fe-Ni (30 % Ni) oxydé à 850°C

Durée d'oxydation h	Nature de la phase oxyde	Phase métallique	
		$a \pm 0,005 \text{ \AA}$	% Ni (approx.)
48	FeO	3,595	55
75	Fe_3O_4	3,567	77
192	Fe_3O_4	3,545	90
220	Fe_2O_3	3,545	90

..

II. — ETUDE DE L'ENRICHISSEMENT EN NICKEL DANS LA PHASE METALLIQUE (15)

La détermination du paramètre cristallin par la méthode de Debye-Scherrer utilisée dans l'étude précédente permettait d'atteindre, dans les conditions les plus favorables de pointé des raies, une précision de $\pm 0,005 \text{ \AA}$ pour une maille telle que $a_{\text{Fe-Ni}} = 3,5 \text{ \AA}$.

Dans l'étude des solutions solides Fe-Ni fortement enrichies en nickel, les variations de paramètre sont trop faibles pour être chiffrées exactement et ainsi apprécier les variations de composition, par ce procédé. Il convenait donc d'utiliser la méthode « en retour », méthode très précise antérieurement décrite par J. Bénard (16). Après en avoir rappelé brièvement le principe, nous montrerons dans quelles conditions nous l'avons appliquée : détermination des conditions expérimentales et précision des mesures.

..

1. - Principe de la méthode en retour et sensibilité. — On sait que dans les diagrammes de Debye-Scherrer, la sensibilité croît très rapidement lorsqu'on s'adresse à des anneaux de diffraction correspondant à un angle θ de la relation de Bragg aussi voisin que possible de 90°. On utilise ici des anneaux qui sont localisés au voisinage du faisceau incident.

L'échantillon est constitué par une surface plane, disposée normalement au faisceau incident. Afin d'accroître la fidélité des mesures, on utilise une substance étalon dont le spectre se superpose à celui de la substance étudiée. On peut alors déduire la valeur du paramètre à mesurer du rapport des diamètres des anneaux produits par les deux substances.

Dans le cas qui nous intéresse, pour déterminer la concentration en nickel des régions les plus superficielles de la couche mixte, nous avons utilisé le rayonnement du cuivre (avec $\lambda_{K\alpha} \text{ Cu} = 1,53736 \text{ \AA}$). La dis-

tance échantillon-film, d'environ 3 cm, nous permettait d'enregistrer sur le même diagramme les anneaux de diffraction de l'alliage ($K\alpha_1$ 331) et du NaCl étalon ($K\alpha_1$ 622).

Nous avons déterminé la reproductibilité des mesures sur quatre diagrammes relatifs à un même échantillon d'alliage (en l'espèce un échantillon Fe-Ni à 30 % de Ni oxydé 5 h à 950°C) en déplaçant chaque fois l'échantillon devant le faisceau incident.

**Détermination expérimentale de la précision des mesures de paramètre
sur l'échantillon Fe-Ni (30 % Ni) oxydé 5 h à 950°C**

N° du diagramme	Diamètre de l'anneau $K\alpha_1$ 622 NaCl mm	Diamètre de l'anneau $K\alpha_1$ 331 Fe-Ni (γ) mm	Equidistance correspondante dÅ	Arête a du cube Å
1	49,6	71	0,81755	3,5639
2	50,75	72,4	0,81765	3,5643
3	49,85	71,35	0,81758	3,5640
4	49,4	70,8	0,81751	3,5637

On voit que les valeurs de a restent comprises entre 3,5637 et 3,5643 Å. On peut donc attribuer à a la valeur

$$a = 3,5640 \pm 0,0003 \text{ Å.}$$

Ces valeurs ont été obtenues en adoptant comme longueur de l'arête élémentaire de NaCl la valeur $a = 5,6280 \text{ Å}$.

Cependant, il est à noter qu'il n'est pas nécessaire pour la suite de nos essais de chercher une si grande précision dans la mesure du paramètre cristallin a_{FeNi} . En affirmant la troisième décimale, c'est-à-dire avec une erreur sur a de $\pm 0,001 \text{ Å}$, nous apprécions déjà $\pm 1 \%$ de nickel pour les basses teneurs, et $\pm 0,5 \%$ de nickel pour les teneurs supérieures à 60 % dans la solution solide.

..

2. - Résultats de l'application de la méthode en retour. — Pour déduire la concentration en nickel de la solution solide de son paramètre cristallin, il était nécessaire d'établir au préalable une courbe d'étalonnage : Concentration en Ni = $f(a \text{ Å})$.

Une série d'alliages a été préparée par réduction de mélanges FeO-NiO en proportions variables, au moyen de l'hydrogène, pendant 5 h à 850°C. On obtient des poudres métalliques légèrement frittées, microcristallines, homogènes, dont nous avons déterminé les paramètres.

$\sigma\%$ Fe	5	15	25	38	50
$\sigma\%$ Ni	95	85	75	62	50
$a \text{ Å}$	3,531	3,552	3,570	3,587	3,592

Les valeurs obtenues (Fig. 11 — points notés par *) sont en bon accord avec certains résultats trouvés antérieurement par Michel et Bernier (17) (Fig. 11 — points notés par Δ).

Ce travail préliminaire nous a permis de déterminer ensuite la composition de la phase métallique superficielle.

Après oxydation de solutions solides renfermant 10, 20, 30 % de nickel oxydées à 850, 950 et 1.050°C pour des durées variables, toutes les courbes [% Ni en fonction du temps] ont un aspect caractéristique commun ; après un accroissement très rapide de la concentration en nickel durant la première heure d'oxydation, on observe un ralentissement partiel (ex. : l'alliage à 30 % de Ni oxydé à 950°C), et parfois même une stabilisation (ex. : l'alliage à 20 % de Ni à 850°C) (Fig. 12).

On peut remarquer que, pour un alliage donné, au bout d'un temps donné, l'enrichissement en nickel est d'autant plus fort que la température est plus élevée. Par exemple, l'alliage initial à 30 % de Ni renferme en surface après 5 h d'oxydation à 850°C 72,5 % de Ni, à 950°C 80 % de Ni, et à 1.050°C 94 % de Ni.

Cependant, la concentration en nickel de l'alliage initial a peu d'influence sur l'enrichissement pour une même température et un temps donné d'oxydation. Exemple, à 850°C pour 5 h d'oxydation :

Alliage à 5 % de Ni : 73 % de Ni
20 % de Ni : 77 % de Ni
30 % de Ni : 72,5 % de Ni.

*
**

III. — ETUDE COMPAREE DES RESULTATS DE L'ANALYSE CHIMIQUE ET DE L'ANALYSE AUX RAYONS X.

L'examen des résultats obtenus par l'analyse chimique et par l'analyse aux rayons X révèle quelques divergences qu'il est nécessaire d'examiner de plus près.

En premier lieu, les concentrations en nickel de la couche métallique superficielle, après les décollements de l'oxyde compact qui la recouvre, apparaissent toujours plus élevées lorsqu'elles sont déterminées par les rayons X que par l'analyse chimique. Par exemple, l'alliage à 30 % de Ni oxydé pendant 5 h à 850°C donne 72,5 % aux rayons X, alors que nous avons 61 % par l'analyse chimique.

Cette différence systématique s'explique de la façon suivante :

La profondeur de métal explorée aux rayons X est au plus de quelques microns, tandis que l'analyse chimique ne permet pas de descendre au-dessous de 1/100^e de millimètre. Les valeurs fournies par cette dernière correspondent donc à une composition moyenne sur une épaisseur non négligeable, et sont nécessairement inférieures à la concentration maximum réalisée au voisinage de la surface, puisque la teneur en nickel va sans cesse en décroissant lorsqu'on s'éloigne de celle-ci. On notera que la précision de chacune des méthodes, considérées pour elle-même, est bien supérieure à l'écart systématique observé, puisque la détermination des concentrations est faite à ± 1 % de Ni.

En second lieu, les courbes isothermes de variation de la concentration superficielle présentent toujours, lorsqu'elles sont déterminées par l'analyse chimique, un maximum qui n'apparaît pas sur les courbes obtenues au moyen des rayons X.

Dans la première période de la réaction, l'oxydation sélective du fer provoque un enrichissement rapide de la couche métallique superficielle, comme en témoignent à la fois les résultats de l'analyse chimique et les rayons X. Mais nous avons vu qu'au bout d'un certain temps, l'oxyde de fer FeO envahissait la couche métallique superficielle ; à partir de ce moment, il est naturel qu'il apparaisse une différence accrue entre les teneurs données par les deux méthodes, puisque l'une (rayons X) renseigne sur la teneur réelle de la phase métallique fer-nickel située dans cette région, tandis que l'autre (analyse chimique) fournit une valeur globale de la concentration en nickel, sans établir de distinction entre la phase métallique et l'oxyde de fer dans lequel elle se trouve dispersée. Les teneurs en nickel indiquées par l'analyse chimique sont donc des valeurs apparentes, qui ne sauraient s'appliquer à la phase métallique elle-même.

Les concentrations en nickel trouvées par les deux méthodes nous ont permis de déterminer ensuite les proportions des phases en présence et d'expliquer quantitativement la partie décroissante des courbes isothermes de l'analyse chimique. Considérons une tranche de couche mixte superficielle dissoute pendant l'électrolyse. Nous avons en présence :

x % de Ni dans la phase métallique FeNi enrichie en Ni,
y % de Fe dans la phase métallique FeNi enrichie en Ni,
y' % de Fe combiné à l'état d'oxyde.

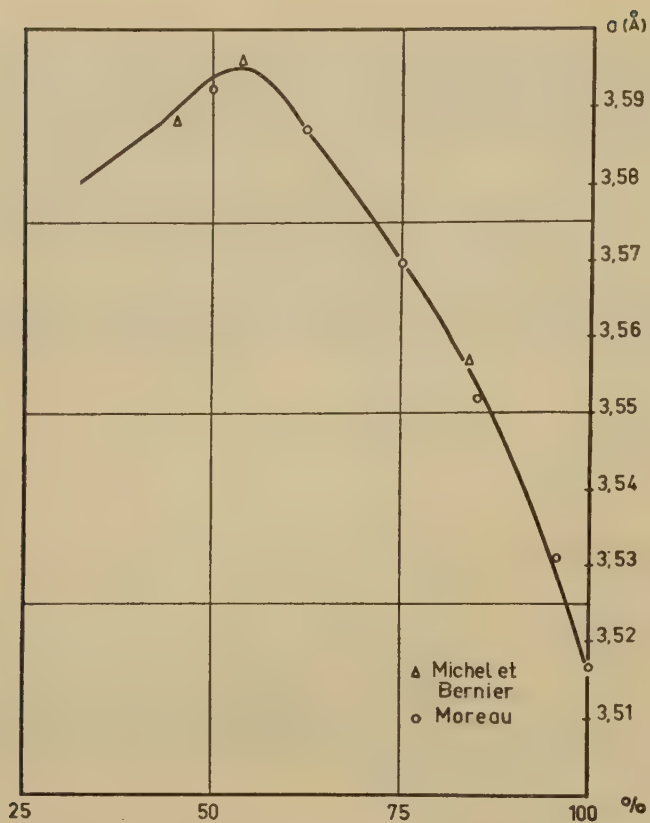


Fig. 11.

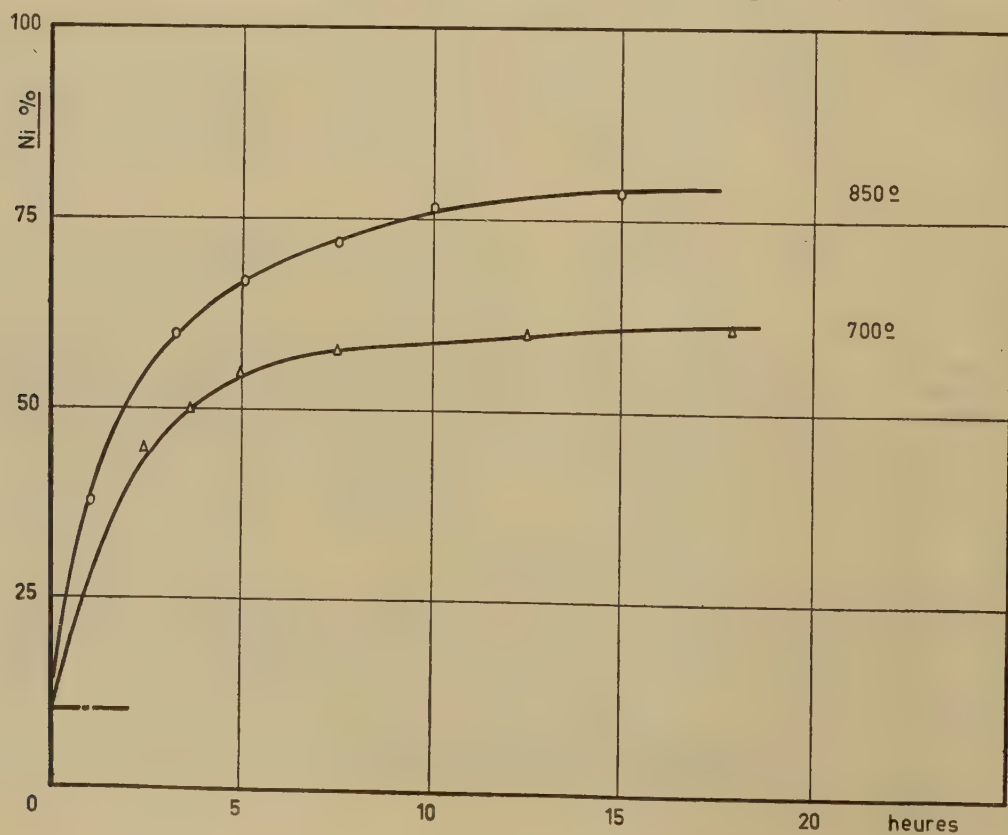
Valeurs du paramètre cristallin de la solution solide Fe-Ni (γ) en fonction de la concentration en nickel

(Δ Michel et Bernier)

(O Moreau)

Fig. 12 a. — Valeurs de l'enrichissement superficiel en nickel dans la phase métallique

Alliage à 10 % de Ni.



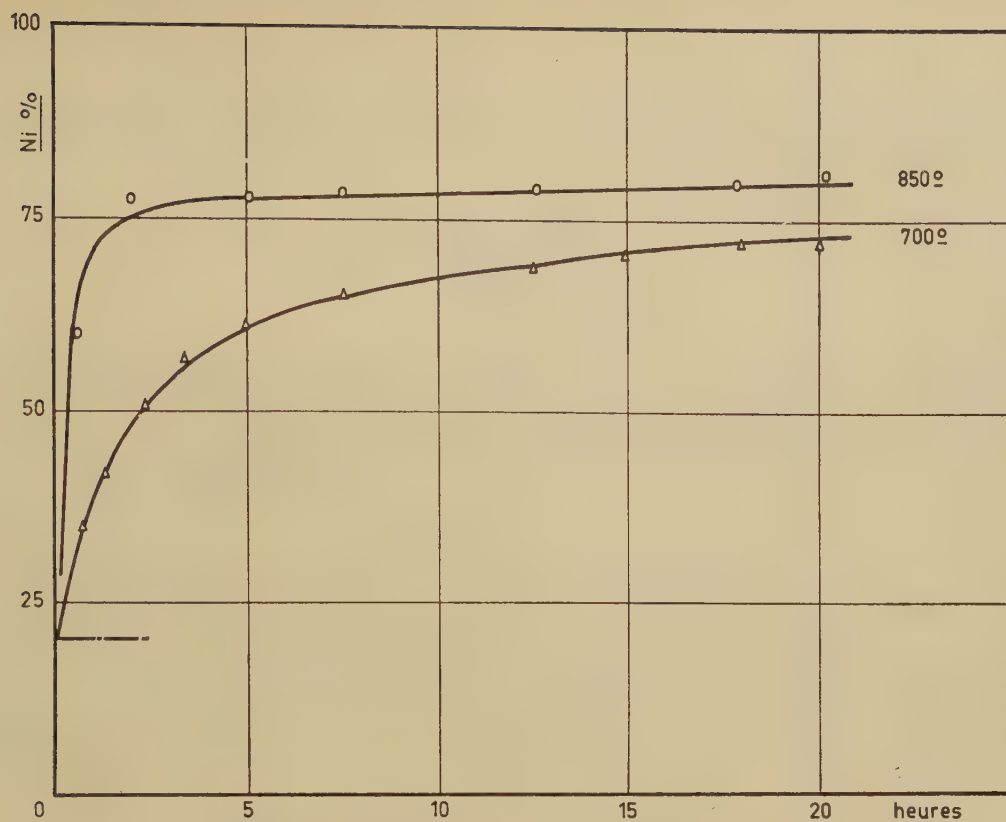


Fig. 12 b. — Valeurs de l'enrichissement superficiel en nickel dans la phase métallique.
Alliage à 20 % de Ni.

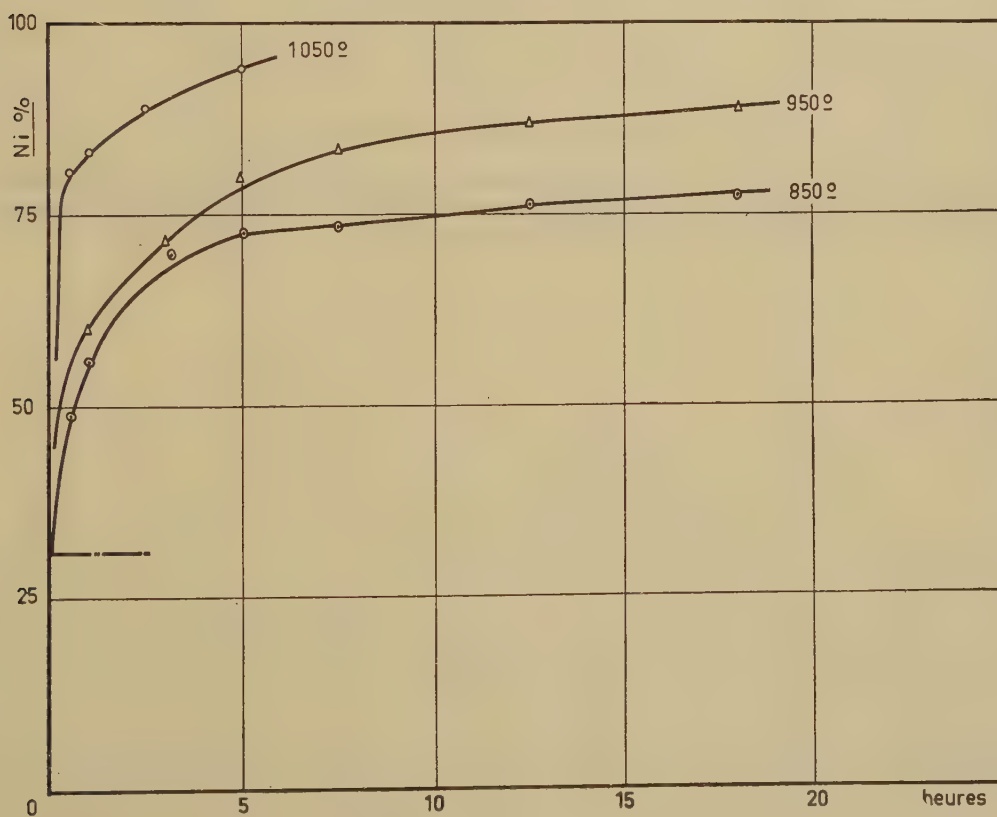


Fig. 12 c. — Valeurs de l'enrichissement superficiel en nickel dans la phase métallique.
Alliage à 30 % de Ni.

Connaissant les valeurs m et n de la teneur en nickel donnée respectivement par l'analyse chimique et les rayons X, nous trouvons les trois équations :

$$x = m$$

$$y = \frac{(100 - n) m}{n}$$

$$y' = \frac{100 (m - n)}{n}$$

Si nous calculons ces quantités x, y, y', pour les alliages à 20-30 % de Ni oxydés à 850°C, nous avons, pour des temps d'oxydation supérieurs à celui correspondant au maximum, les valeurs suivantes :

Alliage étudié	Ni donné par l'analyse chimique %	Ni donné par les rayons X %	Concentration des phases en présence			
			x Ni	y' Fe	y' Fe (FeO)	
			%	%	%	
20 % de Ni	5 h	71,4	77,5	71,4	20,7	7,9
	7 h 30 min	68,4	79,5	68,4	17,6	14
	15 h	56,8	80	56,8	14,2	29
30 % de Ni	5 h	61	72,5	61	23,1	15,8
	7 h 30 min	58	73,5	58	20,9	20,6
	15 h	54,5	77,5	54,5	15,7	29,8

Ceci indique donc qu'au fur et à mesure que l'oxydation progresse, la concentration en nickel augmente dans l'alliage restant, le fer passant à l'état d'oxyde FeO. Il n'existe donc aucune contradiction entre les résultats fournis par l'analyse chimique et ceux donnés par les rayons X.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

I. — CARACTERES DE LA REACTION D'OXYDATION SELECTIVE

L'ensemble des résultats précédents permet de conclure que, dans l'oxydation des alliages fer-nickel aux températures élevées, le fer seul s'oxyde sélectivement tant qu'il en subsiste dans l'alliage.

Ce fait peut paraître surprenant à première vue, puisque, dans les conditions de température où nous avons opéré, le nickel pur n'est pas totalement inoxyidable. Il se justifie cependant, comme nous allons le montrer, si l'on considère la nature des réactions qui peuvent se produire entre les oxydes de fer, l'oxyde de nickel et le nickel lui-même.

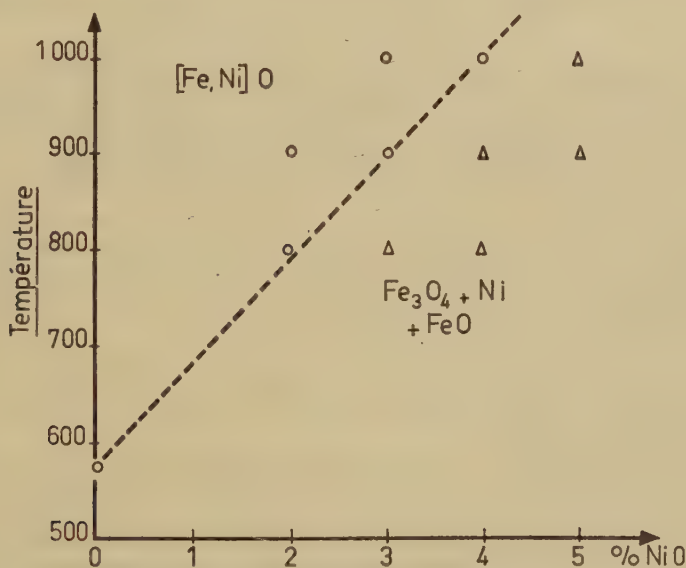


Fig. 13. — Diagramme de stabilité des solutions solides (Fe, Ni)O.

1. — L'examen du diagramme de la figure 13 montre que l'oxyde FeO était susceptible dans l'état solide de réduire l'oxyde NiO suivant la réaction :

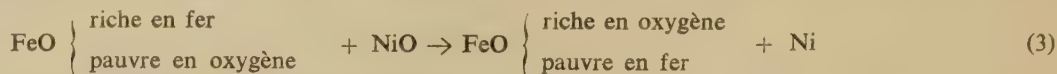


Les solutions solides (Fe, Ni)O ne sont stables que pour de très faibles teneurs en nickel, et à des températures relativement élevées. C'est ainsi qu'à 900°C, si la solution solide à 3 % de NiO est encore stable, celle renfermant 4 % de NiO subit la décomposition et donne naissance au mélange ($\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Ni}$).

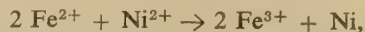
2. — Le fer métallique réduit NiO dans l'état solide suivant la réaction : $\text{Fe} + \text{NiO} \rightarrow \text{FeO} + \text{Ni}$, (2) quelle que soit la composition du mélange et à toutes températures élevées, pourvu que la réaction puisse s'amorcer, par suite de la position des courbes de tension de dissociation des oxydes FeO et NiO.

3. — La réduction de NiO par l'oxyde ferreux peut intervenir en outre d'une manière différente de celle indiquée en 1 grâce à l'existence des écarts importants à la stoechiométrie de ce dernier. L'oxyde FeO saturé de fer peut en effet réduire NiO en s'appauvrissant en fer, sans pour autant se transformer en Fe₃O₄.

Cette réaction peut se schématiser (15) :



La réaction dans l'état solide peut s'écrire, en notation ionique :



en tenant compte du fait que la présence d'un excès d'oxygène dans FeO s'accompagne du passage d'un certain nombre d'atomes de fer bivalent à l'état de fer trivalent.

L'expérience nous ayant montré que l'alliage se trouve toujours en contact avec l'oxyde FeO, il semble que ce soient les réactions 2 et 3 qui interviennent. Le fer qui, par sa présence, empêche l'oxydation du nickel à l'interface métal-oxyde, peut donc provenir aussi bien du métal (réaction 2) que de l'oxyde lui-même (réaction 3). On notera que ce mécanisme de réduction se produit non seulement à la surface externe du métal, mais encore aux joints des grains de celui-ci dans la couche mixte, où il se trouve en contact avec de l'oxyde, et où il conditionne en particulier la croissance linéaire de cette couche (cf. *fig. 8*).

..

II. — ROLE DE LA DIFFUSION AUX DIFFERENTS STADES DE LA REACTION

Le mécanisme de la réaction élémentaire d'oxydation sélective étant élucidé, il restait à savoir dans quelles mesures il permettait de justifier l'allure des courbes d'enrichissement isotherme et l'aspect micrographique des échantillons en cours d'oxydation, compte tenu du rôle de la diffusion des différents éléments en présence : oxygène, fer et nickel.

Première période de l'oxydation : L'enrichissement très rapide de l'alliage dans la zone superficielle, ainsi que la vitesse élevée de croissance de la couche mixte, qui caractérisent cette première période, se justifient par la vitesse d'oxydation élevée due à un apport facile d'oxygène. La réaction d'oxydation sélective s'exerçant ici avec le maximum d'efficacité, la diffusion du fer provenant du cœur de l'alliage ne suffit pas à compenser celui qui est soustrait à la surface par oxydation. Il y a donc déséquilibre entre la surface et le cœur de l'alliage.

Deuxième période de l'oxydation : Le ralentissement très marqué de l'enrichissement dans cette période est dû au fait que, par suite des progrès de l'oxydation, la couche d'oxydes de fer superficielle s'accroît et constitue un obstacle de plus en plus efficace à l'arrivée de l'oxygène. A basse température (vers 700°C), l'apport d'oxygène et la vitesse de diffusion du fer étant sensiblement les mêmes, la vitesse d'enrichissement est faible, il s'établit un équilibre dynamique de concentration (cf. *courbe 12 a*).

A haute température, le déséquilibre entre l'apport d'oxygène et la vitesse de diffusion du fer subsiste jusqu'à formation d'un alliage fer-nickel fortement enrichi en nickel, et sensiblement jusqu'au nickel pur (cf. *courbe 12 c* alliage à 30 % Ni, 1.050°C).

Le passage progressif d'une période à l'autre correspond sensiblement au maximum observé sur les courbes de l'analyse chimique et aux inflexions relevées sur les courbes % Ni = f (t) (cf. courbes des *figures 10* et *12*).

Dans ce qui précède, nous n'avons fait intervenir en aucun moment les possibilités de diffusion, vers le cœur de l'alliage, de nickel provenant des régions superficielles. Nos observations permettent d'affirmer que cette diffusion, si elle existe, est certainement peu active. Nous pensons pouvoir en fournir l'explication suivante : Si nous n'avions à considérer que la diffusion à travers une phase métallique homogène, nous devrions postuler une équivalence absolue entre les diffusions antagonistes de fer et de nickel ; mais nous savons que dans l'alliage en cours d'oxydation, la diffusion de ces éléments doit s'opérer à travers un milieu biphasé, chaque grain de métal se trouvant entouré, très rapidement, d'une couche continue d'oxyde FeO. Le nickel peut donc diffuser à l'intérieur de chacun de ces îlots ainsi délimités, mais il ne peut en franchir les limites. En effet, la seule possibilité que le nickel aurait de diffuser à travers l'oxyde FeO serait de former avec celui-ci une solution solide de substitution (Fe, Ni)O. Or nous avons montré qu'une telle solution solide ne pouvait exister qu'à des concentrations très faibles.

L'existence d'une oxydation intergranulaire ne permet donc à la diffusion du nickel de s'exercer que dans des éléments de volume très réduits, ce qui expliquerait que son rôle n'apparaisse pas dans le processus global.

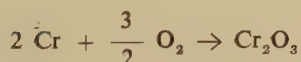
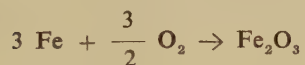
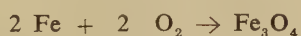
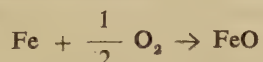
DEUXIEME PARTIE

**ÉTUDE DE L'OXYDATION
DES ALLIAGES BINAIRES FER-CHROME
AUX TEMPÉRATURES ÉLEVÉES**

COMPORTEMENT DES DIFFÉRENTS OXYDES DE FER ET DE CHROME AUX TEMPÉRATURES ÉLEVÉES ÉTUDE DE LEURS SOLUTIONS SOLIDES

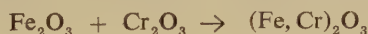
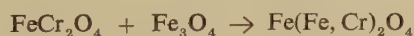
Nos premiers essais d'oxydation sur les alliages fer-chrome aux températures élevées nous ont confirmé le fait signalé par de nombreux auteurs, que les deux éléments constitutifs de l'alliage s'oxydaient simultanément dès le début de la réaction, contrairement à ce que nous avions constaté dans le cas des alliages fer-nickel. La coexistence dans la pellicule de plusieurs oxydes, de compositions et de structures variées, rendant plus complexe l'identification des phases en présence, nous avons jugé indispensable de faire précéder l'étude de l'oxydation proprement dite d'une étude séparée des différentes réactions qui peuvent se produire entre ces oxydes. On peut envisager à priori la possibilité d'observer les réactions suivantes :

1. — Oxydation des éléments de l'alliage :

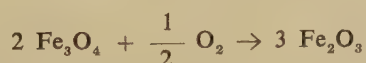
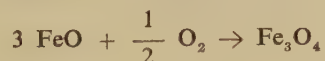


2. — Réactions dans l'état solide :

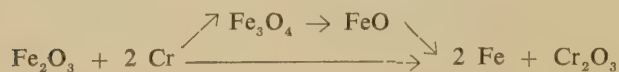
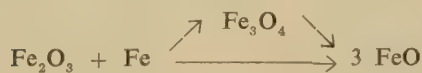
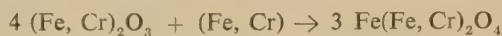
a) Combinaison entre oxydes



b) Réactions résultant de la diffusion de l'oxygène



c) Réactions résultant de la diffusion du métal



Certaines réactions ont déjà été étudiées du point de vue expérimental, en particulier la formation des différents oxydes de fer ; leur filiation par oxydation et par réduction a servi à interpréter l'oxydation du fer pur, et nous n'y reviendrons pas ici.

Parmi toutes les réactions possibles, nous avons étudié plus spécialement :

- 1 — formation du chromite de fer FeCr_2O_4
- 2 — solutions solides $\text{Fe}(\text{Fe, Cr})_2\text{O}_4$ ou M_3O_4
- 3 — solutions solides $(\text{Fe, Cr})_2\text{O}_3$ ou M_2O_3
- 4 — passage de M_2O_3 à M_3O_4 et inversement
- 5 — influence du fer et du chrome sur ces solutions solides.

**

1. — Préparation et étude du chromite de fer FeCr_2O_4

La chromite ou fer-chromé, que l'on rencontre à l'état naturel, sert de minéral pour la préparation du chrome ou des ferrochromes. Ce minéral, par suite de la présence d'impuretés nombreuses (Al^{3+} , Si^{4+}), a un paramètre qui peut varier entre 8,17 et 8,27 Å.

De nombreux auteurs ont essayé de préparer le chromite de fer pur au laboratoire. Signalons les préparations de Bowen (18) et Rigby (17), qui opèrent par réduction d'un mélange Fe_2O_3 , 3 Cr_2O_3 par du fer en poudre, à 1.400°C, en présence de 4 % d'acide borique. Cependant nous n'avons rien rencontré dans la littérature se rapportant à la formation du chromite lui-même ou à l'étude du système $\text{FeO-Cr}_2\text{O}_3$.

Nous avons utilisé du protoxyde de fer provenant soit de pellicules prélevées sur du fer oxydé à 850°C (en évitant de prendre la couche externe qui contient toujours du Fe^{3+}), soit du FeO en poudre préparé antérieurement par J. Bénard. Cr_2O_3 était préparé par calcination de CrO_3 à haute température.

Les produits, mélangés et broyés au mortier d'agate, sont recuits sous bon vide (10^{-3} mm de mercure) pendant des temps plus ou moins longs à température variable. Nous avons reconnu qu'une température de 1.000°C pendant 24 h était suffisante pour éviter toute oxydation ultérieure (par suite de la porosité, aux températures supérieures, de l'ampoule de silice dans laquelle se trouve l'échantillon), tout en conduisant à des produits de caractères reproductibles. Nous avons cependant examiné exceptionnellement des mélanges recuits sous vide à des températures supérieures, pendant des temps plus courts.

L'étude aux rayons X montre que, suivant la composition des produits de départ, nous avons l'une ou l'autre des réactions suivantes :

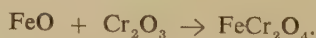
- 1 — pour des teneurs en FeO comprises entre 100 et 50 molécules :



- 2 — pour des teneurs en FeO comprises entre 0 et 50 molécules :



le chromite de fer répondant à la réaction (50/50)



Les échantillons sont examinés aux rayons X avec le rayonnement monochromatique $\lambda K\alpha$ du cobalt. On a identifié les phases et mesuré leur paramètre par rapport à NaCl étalon. Le tableau suivant résume les résultats observés à 1.000 et 1.100°C.

Composition du produit de départ (moles) FeO/Cr ₂ O ₃	90/10		75/25		60/40		50/50		25/75	
Phases	FeO + FeCr ₂ O ₄						FeCr ₂ O ₄		FeCr ₂ O ₄ + Cr ₂ O ₃	
Température .. °C	1.000	1.100	1.000	1.100	1.000	1.100	1.000	1.100	1.000	1.100
Durée de chauffage .. h	24	3	24	5	22	3	27	4	25	7
Arête <i>a</i> du cube Å.	8,34 ₆	8,34 ₈	8,34 ₄	8,35 ₂	8,34 ₂	8,35 ₀	8,34 ₄	8,34 ₆	8,34 ₃	8,34 ₆

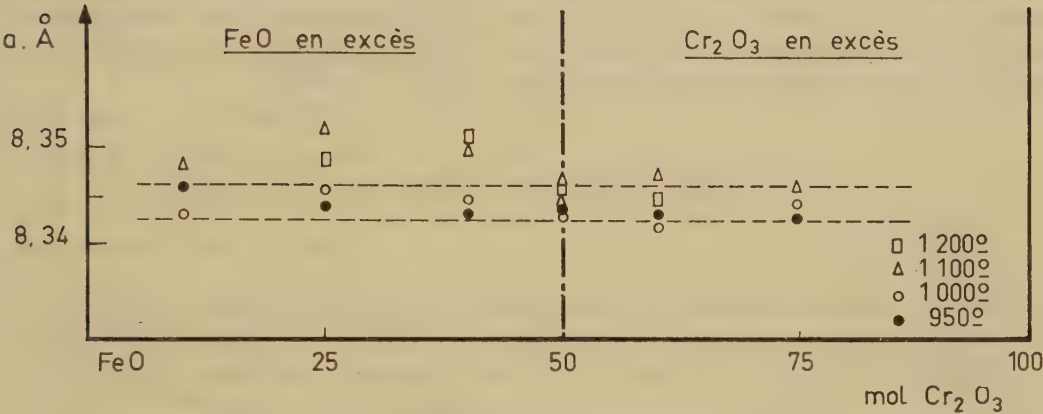
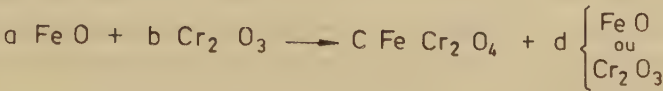


Fig. 14. — Paramètre cristallin du chromite de fer dans l'étude du système FeO, Cr₂O₃.

Afin de vérifier la maille de chromite de fer pur, nous avons mesuré le paramètre après recuit à différentes températures. Les différents essais peuvent se résumer ainsi (fig. 14) :

Température °C	Durée de recuit h	Paramètre à Å
—	—	—
950	30	8,34 ₃
1.000	27	8,34 ₄
1.000	45	8,34 ₅
1.050	26	8,34 ₄
1.100	4	8,43 ₆
1.200	3	3,34 ₆

Donc :

$$a_{\text{FeCr}_2\text{O}_4} = 8,34 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

Les variations observées pour les essais effectués à plus haute température proviennent d'une légère oxydation de FeO. Nous verrons en effet qu'il est possible de former des solutions solides entre Fe_3O_4 et FeCr_2O_4 .

En conclusion, si l'on met en présence FeO et Cr_2O_3 en proportions convenables, il se forme du chromite de fer de structure spinelle, avec $a = 8,344 \text{ \AA}$. Si l'un des composants est en excès par rapport à l'autre, le chromite formé conserve une maille invariable. Ce résultat semble indiquer que ce corps n'admet pas de variations du rapport $\frac{\text{Fe}}{\text{Cr}}$ dans le réseau du spinelle.

♦♦

2. — Solutions solides Fe_3O_4 — FeCr_2O_4 .

L'analogie de structure entre Fe_3O_4 et FeCr_2O_4 , tous deux appartenant au type spinelle (H_{11}), conduit à examiner la possibilité de formation de solutions solides entre ces deux composés.

Les mélanges sont broyés au mortier d'agate, placés dans une ampoule de silice qui est scellée après avoir été dégazée vers 300°C sous un vide de l'ordre de 10^{-3} mm de mercure. Elle est portée à température fixe, dans un four électrique, pendant un certain temps. Différents essais nous ont montré qu'un chauffage de 24 h à 980°C était insuffisant pour obtenir une seule phase. Aussi afin d'obtenir une homogénéisation meilleure, nous avons dû opérer à 1.200°C pendant 3 h. Cela peut être une cause d'erreur, car à cette température la silice devient légèrement perméable à l'air, et il peut se produire une altération de l'oxyde qui se trouve en contact des parois de l'ampoule. Pour nos essais, nous n'avons conservé que la partie facilement détachable de la masse frittée qui ne se trouvait pas directement aux contacts des parois.

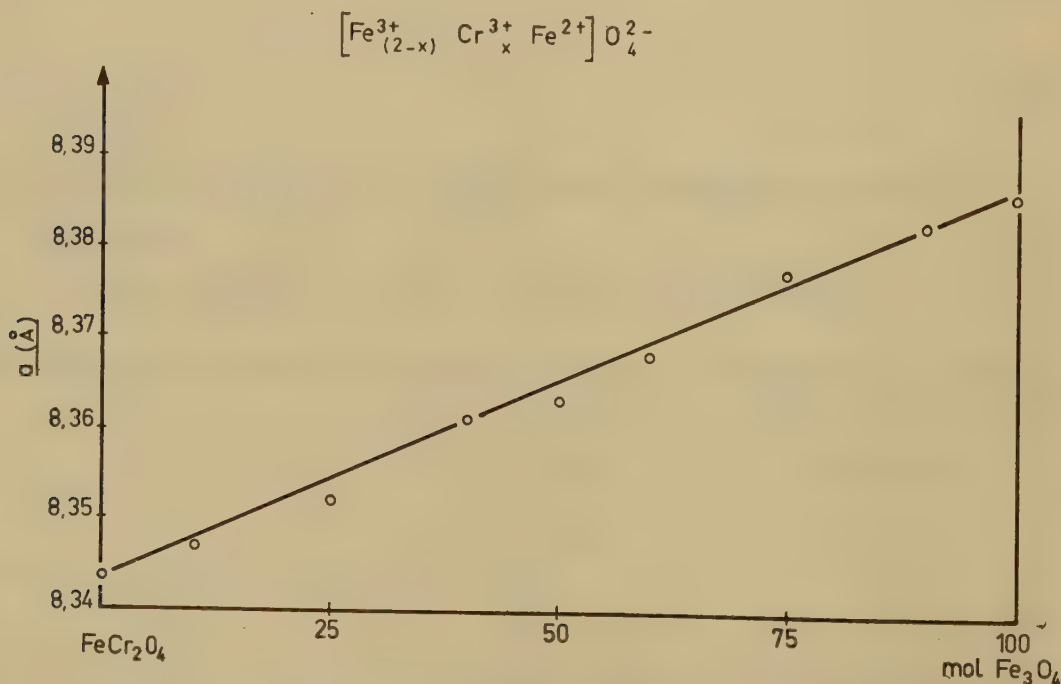


Fig. 15. — Paramètre cristallin des solutions solides de substitution $\text{Fe}(\text{Fe},\text{Cr})_2\text{O}_4$.

Les échantillons ainsi préparés sont examinés aux rayons X avec le rayonnement monochromatique $\lambda K\alpha$ du cobalt, en présence de NaCl comme étalon. Cette méthode révèle l'existence d'une seule phase de type spinelle, dont le paramètre cristallin varie en fonction de la composition d'une extrémité à l'autre du diagramme (fig. 15).

Variation de a en fonction de la composition

% Mol Fe_3O_4	10	25	40	50	60	75	90
a Å	8,34 ₇	8,35 ₂	8,36 ₁	8,36 ₃	8,36 ₈	8,37 ₇	8,38 ₂

$$a \text{ FeCr}_2\text{O}_4 = 8,34_4 \text{ Å} ; a \text{ Fe}_3\text{O}_4 = 8,38_5 \text{ Å}.$$

On peut donc interpréter le mécanisme de formation de ces solutions solides en admettant qu'un ion Fe^{3+} est remplaçable par un ion Cr^{3+} par suite de la proximité des rayons ioniques ($r\text{Fe}^{3+} = 0,67$ $r\text{Cr}^{3+} = 0,65$).

On est donc amené à écrire ces solutions solides de la manière suivante :



Cependant si l'on considère d'après les travaux de Verwey (20) que :

Fe_3O_4 est un spinelle de type inverse

FeCr_2O_4 est un spinelle de type normal,

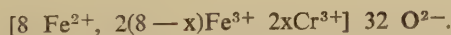
en respectant les trois conditions de :

- stabilité du nombre d'oxygène
- fixité du nombre des cations
- neutralité électrique du réseau,

nous devons écrire ces corps en nous basant sur la répartition des ions dans les lacunes :

	Tétraédriques	Octaédriques
Fe_3O_4	8 Fe^{3+}	8 Fe^{2+} 8 Fe^{3+}
FeCr_2O_4	8 Fe^{2+}	16 Cr^{3+}
M_3O_4	(8 — x) Fe^{3+} , x Fe^{2+}	(8 — x) Fe^{2+} , (8 — x) Fe^{3+} , 2x Cr^{3+}

ou, en formule globale :



Le passage du spinelle inverse au spinelle normal se ferait progressivement, avec diminution des charges dans les lacunes tétraédriques et augmentation dans les lacunes octaédriques, l'ensemble du réseau restant électriquement neutre.

∴

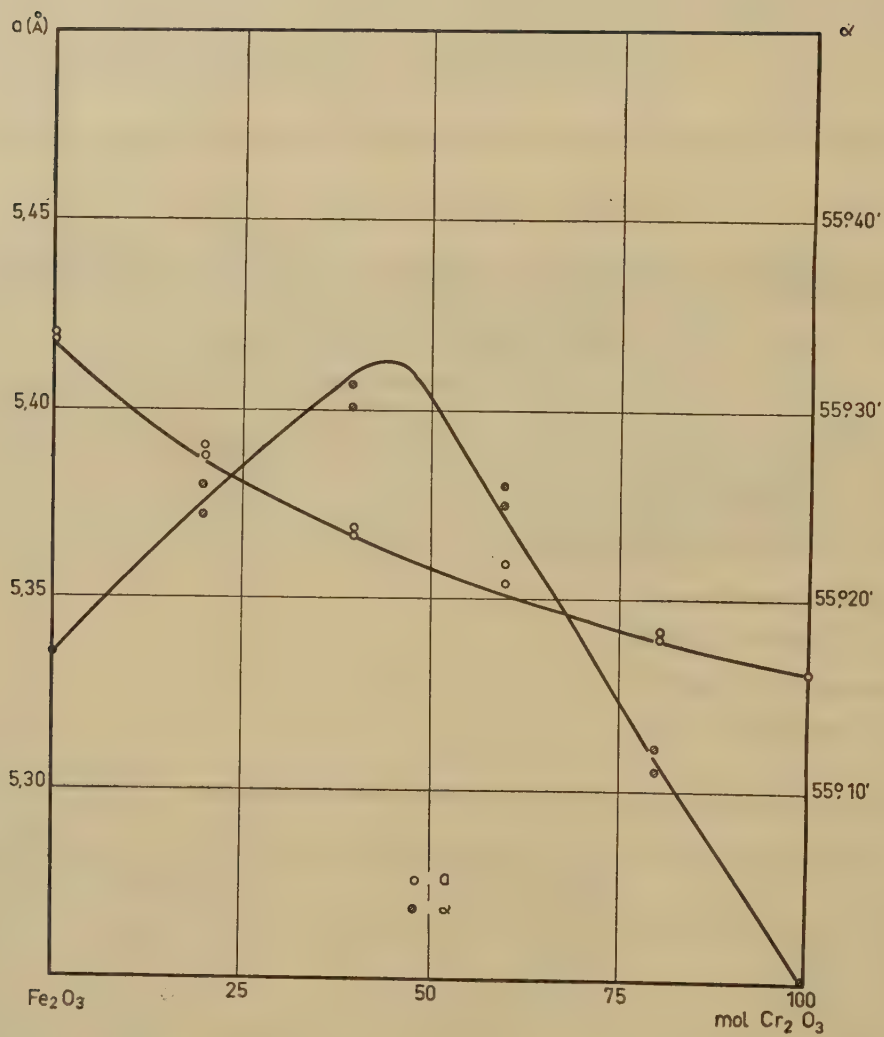


Fig. 16. — Variation des constantes cristallines a et α dans les solutions solides rhomboédriques $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$.

3. — Solutions solides Fe_2O_3 — Cr_2O_3 .

Les oxydes $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$ et Cr_2O_3 présentent une forme cristalline rhomboédrique isomorphe, de paramètres respectifs :

	a	α
Fe_2O_3	5,42 Å	55°17'
Cr_2O_3	5,35 Å	54°58'.

Les oxydes mixtes ont été obtenus par coprécipitation des hydroxydes de solutions connues de mélanges d'alun de fer et de chrome, et par calcination de ces hydroxydes. Les différents produits préparés sont maintenus pendant une centaine d'heures (112 h) à 950°C dans des buts d'homogénéisation.

Les solutions solides ainsi obtenues sont contrôlées tout d'abord au moyen des rayons X par la méthode Debye-Scherrer, à l'aide d'une chambre circulaire ($\frac{180}{2}$ mm), et les mailles déterminées à l'aide du rayonnement monochromatique $\lambda\text{K}\alpha$ du chrome.

Les rayons X mettent en évidence une solution solide totale entre $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$ et Cr_2O_3 , entraînant une variation continue des paramètres cristallins (fig. 16). Cette solution solide peut se schématiser par la formule suivante :



Le tableau suivant résume les résultats obtenus. Ceux-ci sont bien en accord avec les travaux antérieurs (21).

Valeurs des constantes trouvées

$\% \text{Cr}_2\text{O}_3$	a (rhomboédre) (Å) (1)	α (1)
0	5,42	55°17'
20	5,388 — 5,387	55°24'20'' — 55°26'
40	5,368 — 5,367	55°30' — 55°31'
60	5,359 — 5,354	55°25' — 55°26'5''
80	5,342 — 5,339	55°11'30'' — 55°10'10''
100	5,33	54°58'

(1) Valeurs déduites des deux systèmes de plans (211. 110) et (211. 210).

On notera que l'angle α du rhomboédre subit une variation irrégulière et passe par un maximum pour la composition sensiblement égale à 50/50.

..

4. — Passage de M_3O_4 à M_2O_3 .

On sait que la magnétite Fe_3O_4 se transforme en atmosphère oxydante, en donnant aux températures peu élevées l'oxyde $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$ cubique, lequel se transforme aux températures supérieures en oxyde $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$ rhomboédrique. Le chromite de fer FeCr_2O_4 et les magnétites substituées, résultant, comme nous l'avons montré, d'une simple substitution d'ions Cr^{3+} aux ions Fe^{3+} , peuvent également subir une oxydation. Dans le cas des échantillons que nous avons examinés, dont l'état de cristallisation était très poussé, celle-ci ne se produit que vers 600°C, et à cette température on observe, comme il fallait s'y attendre, le passage direct de la structure du spinelle mixte initial non oxydé à la solution solide de structure rhomboédrique.

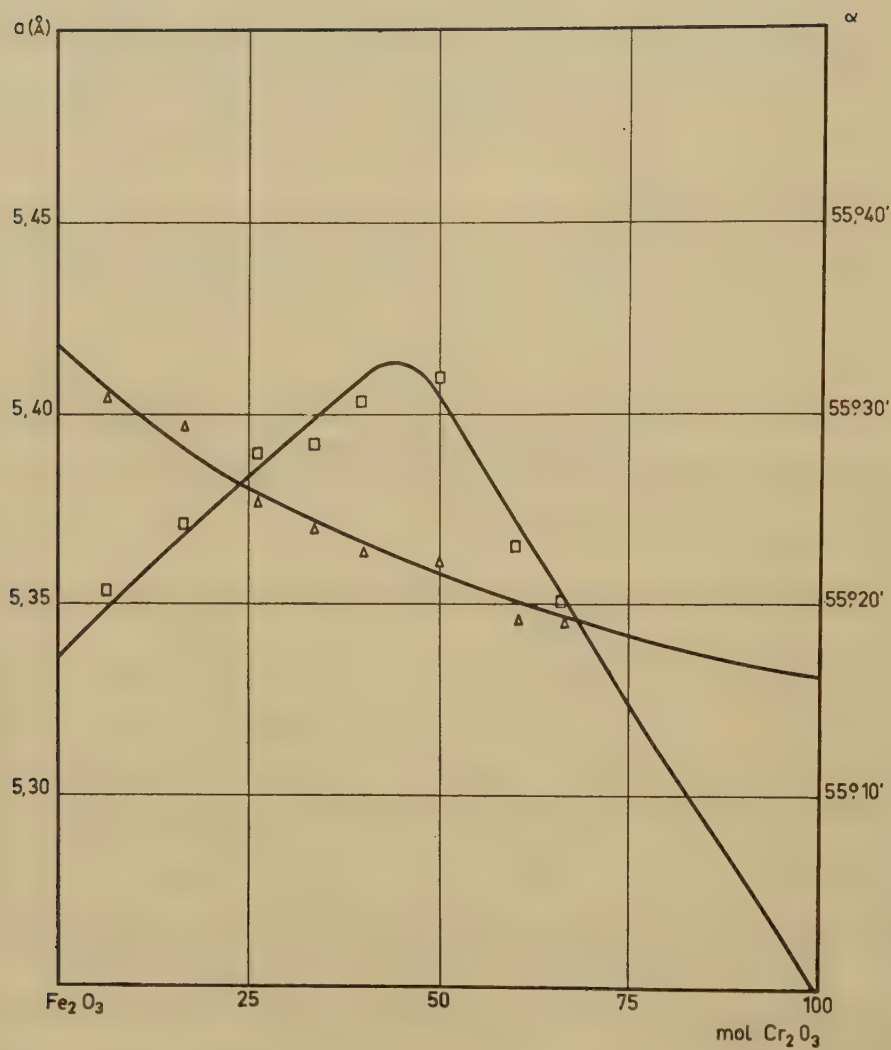
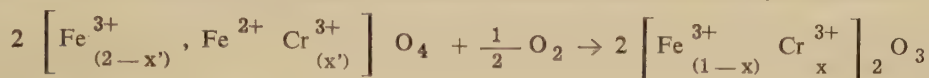


Fig. 17. — Variation des paramètres cristallins des solutions solides $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ obtenues par oxydation des magnétites substituées.

On pourrait se demander si avec des produits moins bien cristallisés, l'oxydation pourrait intervenir à des températures plus basses et permettre, par conséquent, la formation du spinelle mixte oxydé, jouant vis-à-vis du spinelle initial le même rôle que Fe_2O_3 vis-à-vis de Fe_3O_4 . Nos essais ne nous ont pas permis de conclure sur ce point, et nous devons noter l'impossibilité devant laquelle s'était trouvé A. Michel d'observer le passage par l'oxyde cubique substitué au cours d'une réaction effectuée dans des conditions similaires (22).

Ce phénomène d'oxydation des magnétites substituées peut s'écrire de la façon suivante :



avec $0 \leq x' \leq 2$
 $0 \leq x \leq 1$ et $x' = 3x$.

% Mol FeCr_2O_4 dans le produit de départ	% Mol Cr_2O_3 après oxydation	Paramètres cristallins	
		a (Å)	α
100	66,6	5,345	55°20'
90	60	5,346	55°23'10''
75	50	5,360	55°31'40''
60	40	5,364	55°30'30''
50	33,3	5,370	55°28'20''
40	26,6	5,378	55°27'40''
25	16,6	5,297	55°24'
10	6,6	5,404	55°20'30''
0	0	5,42	55°17'

Il résulte de ces essais : que les phases qui sont les plus stables en milieu oxydant et à haute température seront toujours de structure rhomboédrique, de préférence à celles de structure spinelle.

que l'oxydation des magnétites substituées conduit à des solutions solides rhomboédriques, dont la composition maximum limite est de 66,6 molécules de Cr_2O_3 (fig. 17).

••

4 bis. — Passage inverse de M_2O_3 à M_3O_4 .

Nous avons vu les possibilités de substitution des ions Fe^{3+} par un métal trivalent tel que Cr^{3+} dans le réseau de la magnétite. M. Bénard avait montré cependant que cette substitution était impossible par contact direct des deux constituants Fe_3O_4 et Cr_2O_3 ou Al_2O_3 (16).

Nous avons pu préparer cette série de spinelles substitués en opérant par deux méthodes différentes, à savoir : la réduction des solutions solides rhomboédriques (Fe_2O_3 , Cr_2O_3) par l'hydrogène et par un métal tel que le fer ou le chrome en poudre.

••

I. - Réduction par l'hydrogène. — Les solutions solides M_2O_3 préparées antérieurement sont réduites dans un courant d'hydrogène pur, débarrassé des traces d'oxygène, vers 400°C, pendant 2 heures.

Suivant la composition du produit de départ, les diagrammes de diffraction des rayons X mettent en évidence soit une seule phase de structure spinelle, soit deux phases, l'une de structure spinelle, l'autre de structure rhomboédrique.

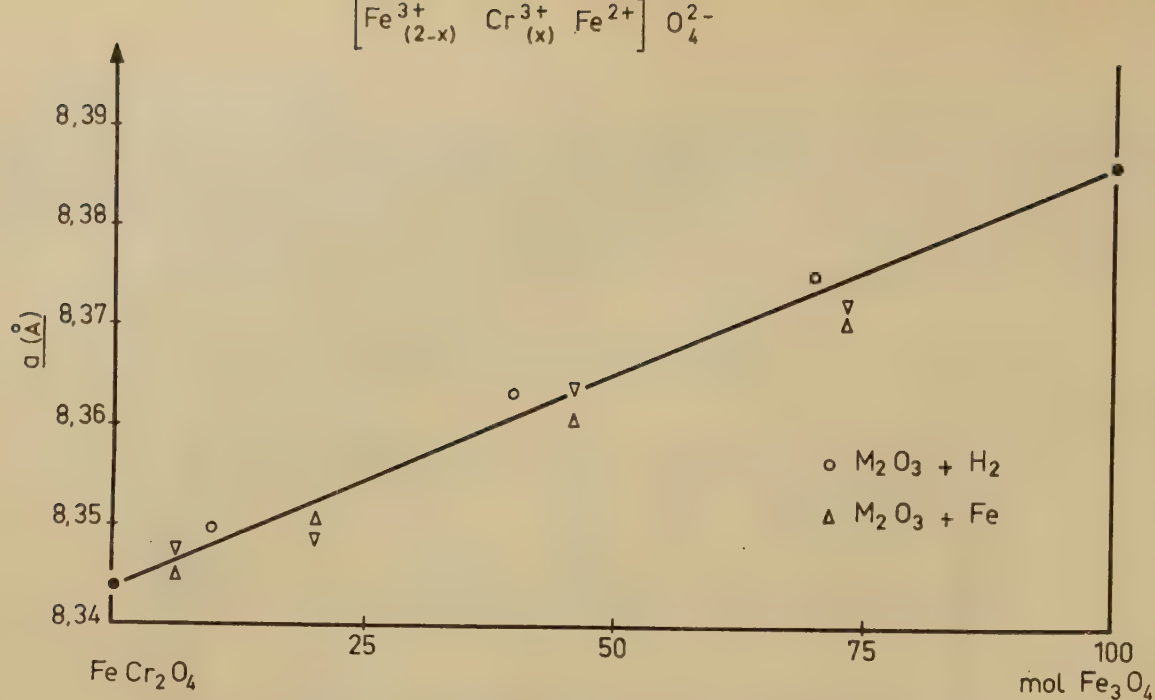


Fig. 18. — Variation des paramètres cristallins des solides $\text{Fe}(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$ obtenues par réduction des solutions solides rhomboédriques $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$.

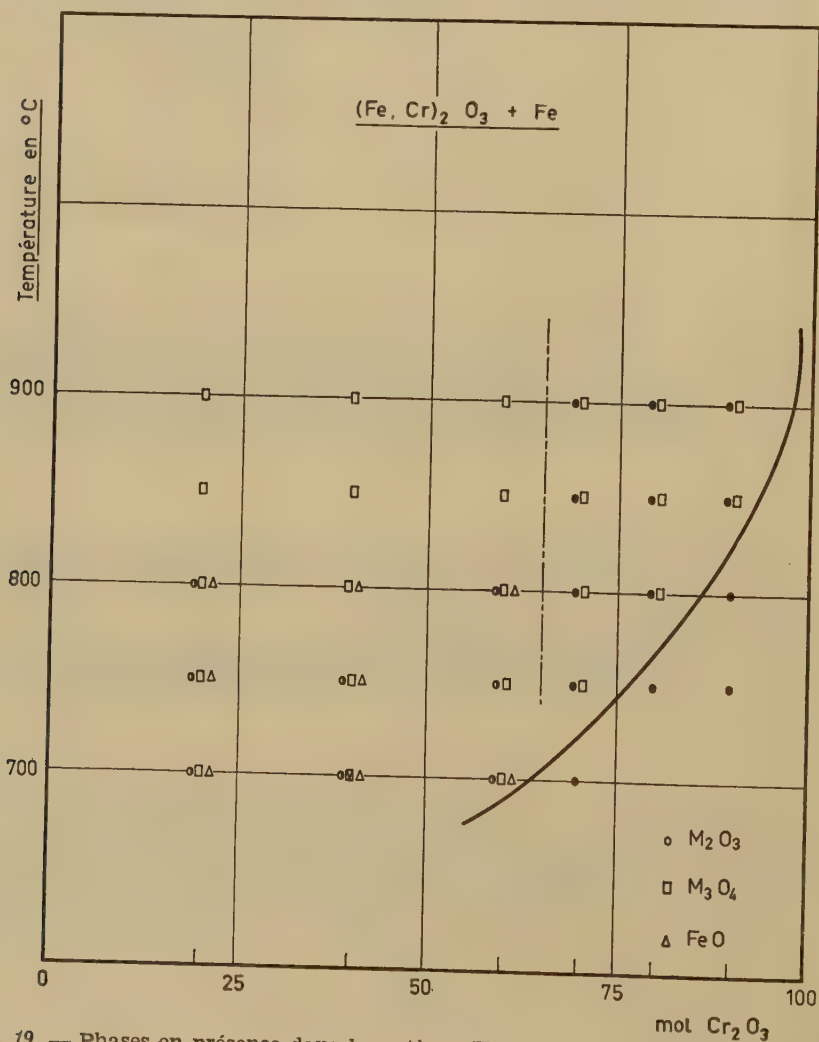
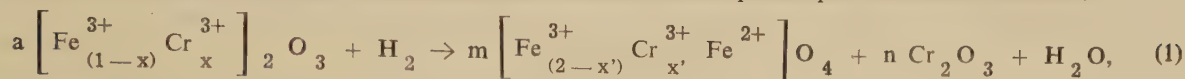


Fig. 19. — Phases en présence dans le système $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3 + \text{Fe}$ entre 700 et 1.000°.

Nous pouvons donc représenter le mécanisme de formation de ces phases par la réaction suivante :



dans laquelle x peut varier de 0 à 1

x' , le taux de substitution de la magnétite, varie de 0 à 2.

a) — Si $x \leq 0,66$, les diagrammes ne présentent qu'une seule phase spinelle correspondant à des solutions solides de magnétite et de chromite de fer sans excès de Cr_2O_3 , dont les paramètres cristallins ont été mesurés (fig. 18).

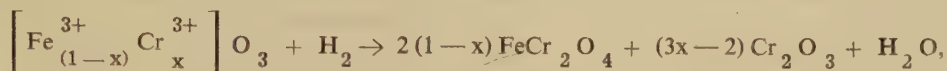
Donc, dans l'équation (1) :

$$a = 3, \quad m = 2, \quad n = 0 \quad \text{et} \quad x' = 3x.$$

Pour $x = 0,66$ la réduction conduit au chromite de fer pur.

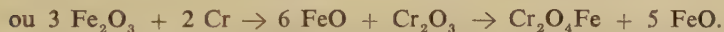
b) — Si $x > 0,66$, la solution solide initiale se réduit en donnant deux phases : une phase spinelle correspondant au chromite de fer pur et une phase rhomboédrique correspondant à du Cr_2O_3 en excès. On a alors dans l'équation (1) :

$$a = 1 \quad m = 2(1-x) \quad n = 3x-2, \text{ d'où :}$$



**

II. - Réduction par le fer ou le chrome. — Le fer ou le chrome en poudre est ajouté à la solution solide M_2O_3 et mélangé au mortier en quantité telle que l'on ait la réaction de formation de FeO :



Les mélanges sont recuits dans un courant d'azote pur pendant 3 h à des températures comprises entre 700 et 900°C.

L'étude aux rayons X des produits de la réaction montre que, suivant la composition de la solution solide de départ et la température étudiée, on peut avoir :

soit 3 phases : M_2O_3 , M_3O_4 , FeO

soit 2 phases : M_2O_3 , M_3O_4

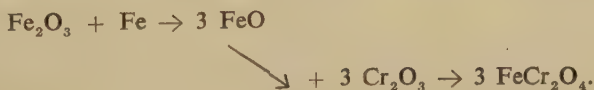
soit 1 phase unique : M_2O_3 ou M_3O_4

a) Réduction par le fer. — Nous avons construit le diagramme des phases en présence dans le système $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3 + \text{Fe}$ entre 700 et 900°C. A chaque point du plan correspond un échantillon de composition initiale définie par son abscisse, recuit pendant 3 h à la température définie par son ordonnée. Ces points seront figurés conventionnellement par des cercles, des croix ou des triangles selon qu'ils représentent les phases M_2O_3 , M_3O_4 ou FeO (fig. 19).

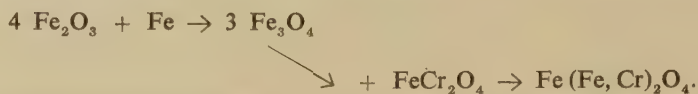
Il apparaît nettement sur ce diagramme deux domaines importants à phase unique, séparés par une zone où les différentes phases coexistent.

Ainsi pour des températures de 850°C, 900°C et supérieures, l'étude des diagrammes de rayons X révèle une phase spinelle unique, pour des produits de départ de 20, 40 et 60 molécules-% de Cr_2O_3 . Les valeurs des paramètres conduisent à la considérer comme une solution solide Fe_3O_4 — FeCr_2O_4 qui se formerait par le jeu des réactions suivantes (fig. 18) :

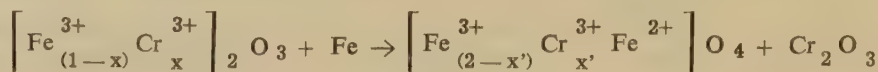
— Une partie de Fe_2O_3 est réduite par le fer en FeO qui se combine à Cr_2O_3 au fur et à mesure de sa formation :



— Le reste de Fe_2O_3 est réduit par le fer et, arrivé à l'état de magnétite, forme une solution solide avec le chromite formé



Si l'on écrit la réaction globale sous la forme :



nous aurons les deux possibilités :

soit $(1-x) \geq 0,75$: formation de solution solide spinelle substituée sans excès de Cr_2O_3 ;

soit $(1-x) < 0,75$: formation de chromite de fer avec excès de Cr_2O_3 .

Aux températures inférieures, la durée de chauffage est insuffisante pour que la réaction soit complète. La mesure des paramètres cristallins montre en effet, pour un même échantillon de départ, la formation des différentes magnétites incomplètement substituées lorsque la température décroît.

Produit de départ Mol % Cr_2O_3	Paramètre cristallin de la phase spinelle à la température de :				
	800°C	850°C	800°C	750°C	700°C
40	8,36 ₃	8,36 ₁	8,37 ₃	8,37 ₈	8,38 ₅

D'autre part, le diagramme de la *figure 19* montre que la température de début de réduction est d'autant plus élevée que la teneur en Cr_2O_3 est elle-même plus élevée.

Tableau des paramètres cristallins des magnétites substituées
obtenues par réduction des solutions solides rhomboédriques $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$

I. — Réduction par l'hydrogène.

Produit de départ mol. — % Cr_2O_3	M_3O_4 calculé mol. — % FeCr_2O_4	Paramètre a (Å)
20	30	8,37 ₅
40	60	8,36 ₃
60	90	8,34 ₉
80	100 + Cr_2O_3 excès	8,34 ₂

II. — Réduction par le fer.

Produit de départ mol. — % Cr_2O_3	M_3O_4 calculé mol. — % FeCr_2O_4	Paramètre a (Å)
20	26,6	8,37 ₂ . 8,37 ₁
40	53,3	8,36 ₁ . 8,36 ₃
60	80	8,34 ₈ . 8,35 ₁
70	93,6	8,34 ₇ . 8,34 ₅
80	100 + Cr_2O_3 excès	8,34 ₆ . 8,34 ₂ . 8,34 ₂

b) *Réduction par le chrome.* — La réduction par le chrome des solutions solides $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ est beaucoup plus difficile que la réduction par le fer. En effet, s'il paraît encore possible, en présence d'un excès de chrome, de transformer en Fe_3O_4 une partie de l'oxyde Fe_2O_3 contenu dans la solution solide, il ne semble pas qu'on puisse obtenir, comme dans le cas de la réduction par le fer, toute la gamme des spinelles mixtes entre Fe_3O_4 et FeCr_2O_4 . Par exemple, un échantillon de sesquioxyde mixte renfermant 80 molécules pour cent de Cr_2O_3 , porté pendant 10 h à 1.000°C en présence de chrome finement divisé, donne une phase spinelle dans le paramètre $a = 8,378$ est très voisin de celui de la magnétite pure.

On peut penser que cette difficulté, de faire réagir le chrome sur le sesquioxyde Fe_2O_3 , résulte du caractère autoprotecteur du film de sesquioxyde Cr_2O_3 qui se forme à la surface du métal, auquel on attribue également l'inoxidabilité du chrome aux températures élevées.

*
**

5. — Diagramme ternaire $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$.

Connaissant maintenant les composés définis et les solutions solides qui peuvent se former entre $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ et Cr_2O_3 , il nous a paru intéressant de rechercher un moyen pratique de représentation pour l'ensemble de ces phases.

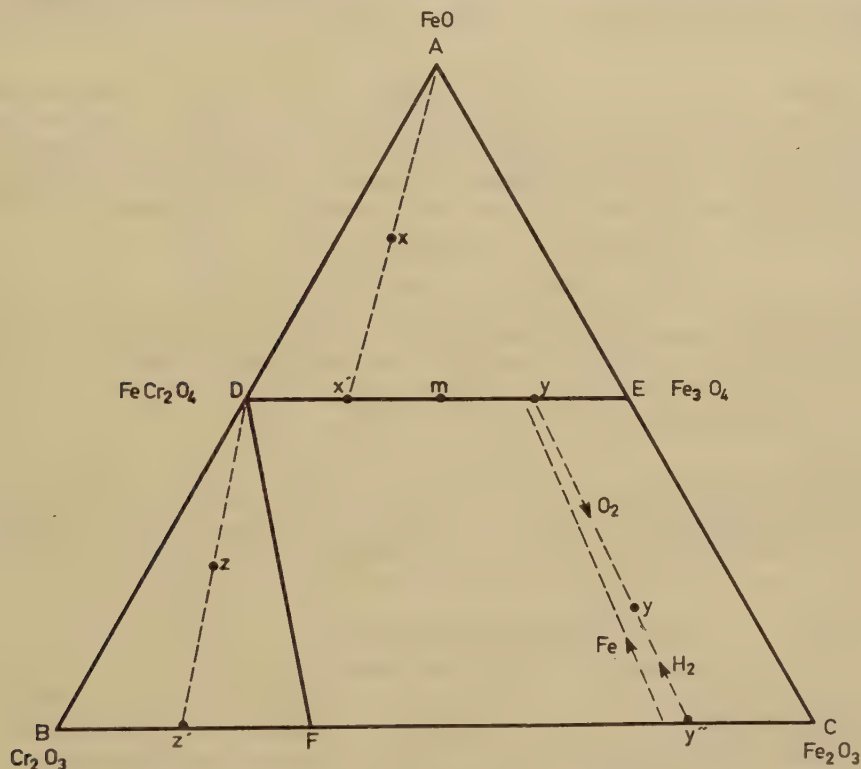


Fig. 20. — Diagramme d'équilibre des phases du système $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$.

Le procédé qui s'imposa fut une représentation triangulaire, dans laquelle on portait chacun des oxydes FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 aux sommets d'un triangle équilatéral (fig. 20). Nous pouvons pointer en plus les points particuliers suivants, définis par les compositions pour 100 molécules de mélange :

Fe_3O_4 = 50 molécules de Fe_2O_3 , 50 molécules de FeO
 FeCr_2O_4 = 50 molécules de Cr_2O_3 , 50 molécules de FeO .

Les deux types de solutions solides que nous avons mis en évidence entre ces composés se situent de la façon suivante dans ce diagramme :

a) *Solutions solides $Fe_3O_4 - FeCr_2O_4$.* — Les points figuratifs se trouvent sur la droite DE. Un point m situé sur cette droite a pour formule type $\left[Fe_{(2-x)}^{3+} Fe_x^{2+} Cr_x^{3+} \right] O_4$ et sa composition est telle que :

$$\frac{\text{masse de } Fe_3O_4}{\text{masse de } FeCr_2O_4} = \frac{mD}{mE}.$$

b) *Solutions solides $Fe_2O_3 - Cr_2O_3$.* — De formule générale $\left[Fe_{(1-x)}^{3+} Cr_x^{3+} \right]_2 O_3$, elles sont représentées par la droite BC. Un point n de cette droite définira un échantillon de composition :

$$\frac{\text{masse de } Fe_2O_3}{\text{masse de } Cr_2O_3} = \frac{nB}{nC}.$$

••

On peut envisager dans le diagramme trois domaines définis par les triangles ADE, BDF et le quadrilatère DECF. Nous allons montrer que, dans chacun de ces domaines, un point figuratif, correspondant à une certaine composition globale par rapport à FeO, Fe_2O_3 et Cr_2O_3 représente en même temps un équilibre entre différentes phases.

1. **Le point figuratif se trouve dans le triangle ADE.** — Soit x ce point. L'échantillon auquel il correspond pourrait être préparé, si c'était possible, à partir de FeO, $FeCr_2O_4$ Fe_3O_4 . Il est plus facile de l'obtenir par réduction convenable du mélange Fe_2O_3 , Cr_2O_3 . Comme il existe des solutions solides entre Fe_3O_4 et $FeCr_2O_4$, le produit x sera composé de deux phases : une masse x_1 de magnétite substituée de formule x' , et une masse x_2 de FeO. Si l'on trace la droite issue de A passant par x, elle coupe DE en x' et l'on a :

$$\frac{\text{masse } x_1 \text{ de magnétite substituée}}{\text{masse } x_2 \text{ de FeO}} = \frac{xx'}{xA}.$$

2. **Le point figuratif se trouve dans le quadrilatère DECF** dont les côtés parallèles DE et DF définissent les solutions solides M_3O_4 et M_2O_3 , en notant que l'on peut passer de l'une à l'autre par oxydation ou par réduction, et que le point F correspondant à la composition $\left[Fe_{\frac{1}{3}}^{3+} Cr_{\frac{2}{3}} \right]_2 O_3$ provient de l'oxydation du chromite de fer pur.

Soit le point y dans ce quadrilatère. Ce point y se trouve obligatoirement sur une droite de correspondance $y' y''$ des solutions solides M_3O_4 et M_2O_3 . Le produit sera donc composé de deux phases en équilibre, et sa composition sera telle que, si l'on définit par y_1 la masse de magnétite substituée et y_2 celle de sesquioxyde mixte, on a :

$$\frac{\text{masse } y_1 \text{ de magnétite substituée}}{\text{masse } y_2 \text{ de sesquioxyde mixte}} = \frac{y y''}{y y'}.$$

3. **Le point figuratif se trouve dans le triangle BDF.** — L'échantillon représenté par le point z est composé de deux phases : du chromite de fer pur et du sesquioxyde mixte de formule z' . On aura de même :

$$\frac{\text{masse } z_1 \text{ de chromite de fer}}{\text{masse } z_2 \text{ de sesquioxyde mixte}} = \frac{z z'}{z D}.$$

Ce produit pourra en effet être obtenu par réduction convenable d'un mélange de sesquioxyde contenant plus de 66,6 molécules % de Cr_2O_3 .

CHAPITRE II

ÉTUDE DE L'OXYDATION DES ALLIAGES FER - CHROME

I. — GENERALITES ET APPAREILLAGE

Les alliages binaires fer-chrome utilisés pour nos essais ont été obtenus par fusion sous vide des métaux purs. Le tableau suivant donne leur composition :

Référence	Cr %	C %	Si %	Mn %
OR 302	2,62	0,040	0,05	0,05
OR 303	7,75	0,040	0,05	0,05
1718	18	0,030	0,05	0,05
1719	23	0,030	0,05	0,05
1720	30	0,030	0,05	0,05

Nous rappellerons sommairement la préparation des échantillons, bien qu'elle soit identique à celle des alliages fer-nickel :

— Laminage des lingots à chaud jusqu'à 3 mm d'épaisseur environ, après martelage.

— Après décapage, décalaminage et recuits intermédiaires, laminage à froid jusqu'à 0,3, 0,5 ou 1 mm d'épaisseur, suivant les besoins ultérieurs.

Les surfaces, de l'ordre de quelques centimètres carrés, décapées à l'émeri fin et dégraissées au toluène, sont recuites pendant 3 h à 900°C dans un vide de 10^{-3} à 10^{-4} mm de mercure, afin d'homogénéiser la masse métallique et d'éviter pendant l'oxydation le dégagement de gaz occlus dans l'alliage.

*
*
*

Afin d'obtenir des pellicules épaisses sur les alliages à haute teneur en chrome, pour étudier la stabilité relative des oxydes et leur comportement à haute température, nous avons été obligé de concevoir un dispositif spécial de chauffage. En effet certains alliages (en particulier pour les teneurs en Cr supérieures à 18 %) ne commencent à s'oxyder franchement qu'aux températures supérieures à 1.000°C.

Jusqu'à cette température, nous avons utilisé le type commun de fours à enroulement du fil de nichrome. Nous avons été amené à construire un four permettant d'atteindre des températures comprises entre 1.000 et 1.400°C, d'un emploi souple et présentant une grande sécurité, en utilisant des baguettes de carbure de silicium (*).

(*) Nous remercions la Société d'Electrochimie, d'Electrometallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine pour l'aide qu'elle nous a fournie dans le moulage des différentes pièces réfractaires qui composent notre four.

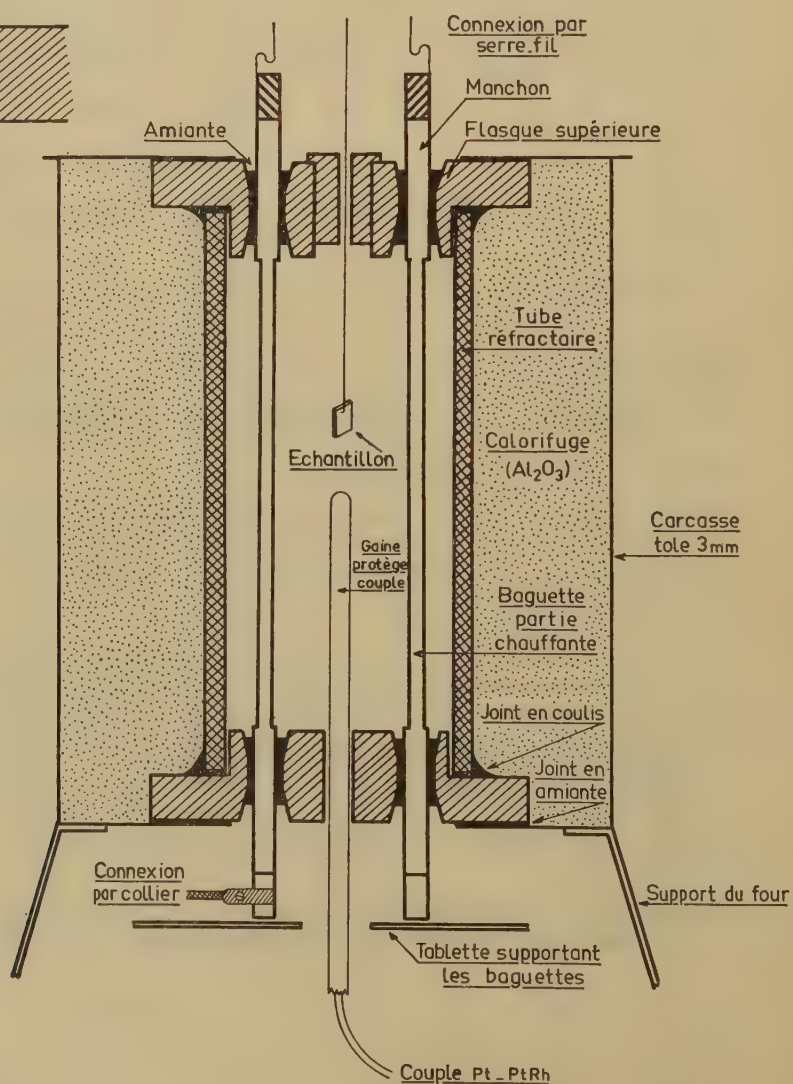
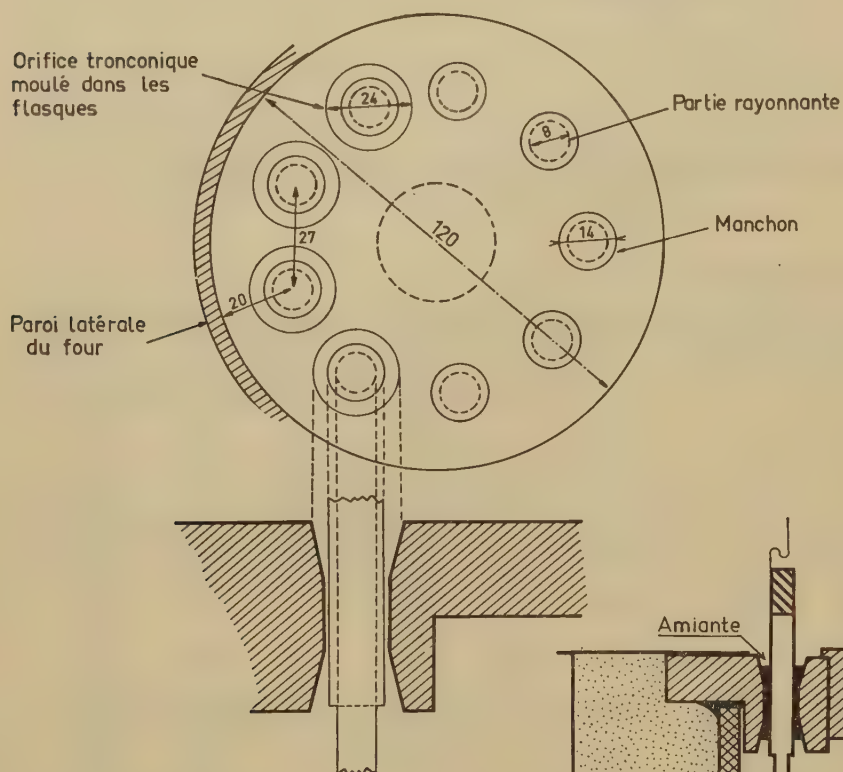
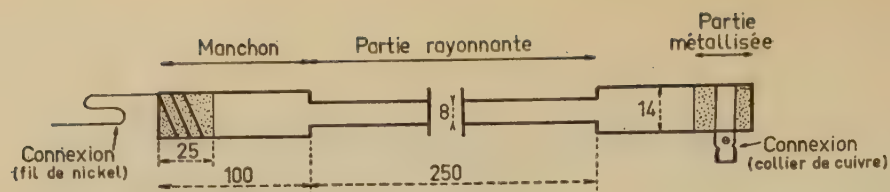


Fig. 21. — Vue générale et détails de construction du four.

baguettes et leur jeu latéral. Ces trous sont évidés sur la partie externe, permettant de bourrer de l'amiante autour des manchons, et de calorifuger ces derniers.

A la partie supérieure, un bouchon réfractaire percé d'un trou de 2 mm de diamètre permet de descendre un échantillon attaché par un fil dans la zone de température uniforme de l'enceinte.

A la partie inférieure, une ouverture cylindrique, de 15 mm de diamètre, laisse passer une gaine pyrométrique protégeant un couple Pt-PtRh servant à la régulation du four et à la mesure des températures.

Ces flasques s'emboîtent exactement sur un cylindre en réfractaire, de 120 mm de diamètre et 300 mm de haut, formant l'enceinte du laboratoire dans laquelle se trouve la partie rayonnante des baguettes. Les flasques et le tube sont jointés à l'aide d'un coulis léger.

Une carcasse, en tôle forte, de forme cylindrique, de 500 mm de diamètre sur 370 mm de haut, montée sur quatre pieds, maintient l'ensemble et contient le calorifuge qui est de l'alumine pure.

Nous avons dû prendre certaines précautions dans la fixation des éléments chauffants. En effet, il faut éviter que la partie rayonnante ne soit en contact avec le réfractaire, ou même surchauffe les éléments chauffants par rayonnement mutuel, soit avec le réfractaire, soit de baguette à baguette. De plus, les extrémités des baguettes ne doivent pas être portées à une température trop élevée ; il faut donc éviter que les manchons se trouvent dans l'enceinte du four, qui est uniquement réservée à la partie rayonnante. La longueur du cylindre réfractaire est donc fonction de la dimension de la partie rayonnante des baguettes. Etant donné leur nature, il est nécessaire de laisser un certain degré de liberté en rapport avec leur dilatation possible au cours du chauffage et du refroidissement, en particulier laisser leurs extrémités libres et prévoir un orifice dans le réfractaire de diamètre légèrement supérieur à celui des manchons. On trouvera dans la *figure 21* le détail de la traversée des flasques supérieure et inférieure du four. Notons que les ouvertures tronconiques ménagées dans ces flasques sont gainées d'amiante assurant un isolement thermique suffisant.

Dans le but d'utiliser ce four en régime stable, de réaliser un écart de température aussi faible que possible entre l'enceinte et la partie rayonnante des baguettes, nous les avons disposées parallèlement à l'axe du tube où circule le gaz et à l'intérieur de celui-ci, en tenant compte de la distance minimum imposée entre les axes des baguettes et entre les baguettes et le réfractaire.

Le four est alimenté en courant alternatif triphasé, en constituant des triangles des trois baguettes chauffantes montées en parallèle. Il est donc possible de constituer ici un, deux ou trois triangles de trois baguettes. Cependant, par suite de leur vieillissement, la résistance s'accroît en cours de fonctionnement ; il est nécessaire d'accroître parallèlement la tension appliquée aux extrémités si l'on veut conserver la même puissance. De plus, lorsque le four travaille à des températures de régime variable, il faut prévoir un réglage de la puissance utilisée. Nous nous sommes servi à cet effet d'un auto-transformateur triphasé (type alternostat des Etablissements *Ferrix*), comportant une réserve de tension d'environ 30 % par rapport à celle qui est nécessaire pour atteindre la température de régime quand les baguettes sont neuves.

**

II. — ETUDE MICROGRAPHIQUE DE L'OXYDATION

Après oxydation et refroidissement rapide à l'air, les échantillons sont enrobés dans un alliage fusible, et l'on procède à l'examen après polissage de coupes perpendiculaires à la surface.

D'une manière générale, la préparation des coupes polies a été rendue très délicate par suite de la fragilité des oxydes, qui tendent à s'écailler au cours du polissage.

Les pellicules adhérant fortement au métal, on est obligé de polir et d'examiner l'ensemble métal-oxyde. Au microscope, le métal se présente avant l'attaque comme une surface blanche et brillante, tandis que la pellicule apparaît comme une bande grise et mate ; seule la partie la plus externe prend un peu mieux le poli. On distingue dans l'oxyde de longues fissures et de nombreux trous de forme quelconque répartis dans toute l'épaisseur de la pellicule.

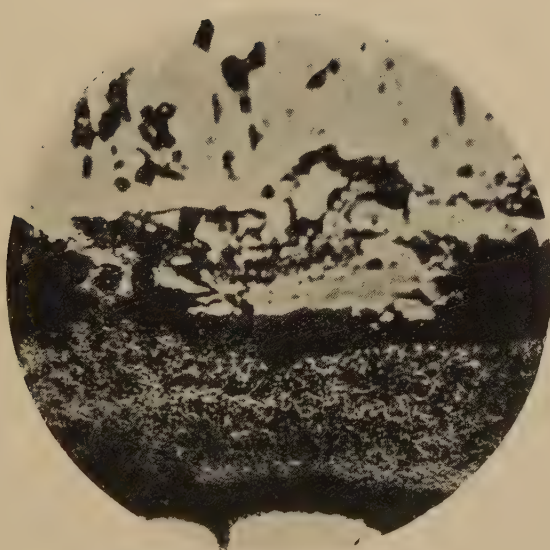
A titre d'exemple, une pellicule formée par oxydation pendant 5 heures d'un alliage à 7,75 % de Cr présente au microscope un aspect sensiblement identique à celui trouvé sur le fer. En effet, depuis la surface externe jusqu'à la surface interne, on distingue trois couches superposées (*fig. 22*) :

× 210



- ◀ — Couche externe M_2O_3
- ◀ Couche intermédiaire M_3O_4
- ◀ Couche interne à deux phases
- ◀ Alliage intact

× 400



- ◀ Fe_2O_3
- ◀ M_3O_4
- ◀ $FeO + FeCr_2O_4$

Fig. 22. — Aspect micrographique d'un alliage fer-chrome oxydé (7,75 % de Cr, 5 h à 1.000°C).

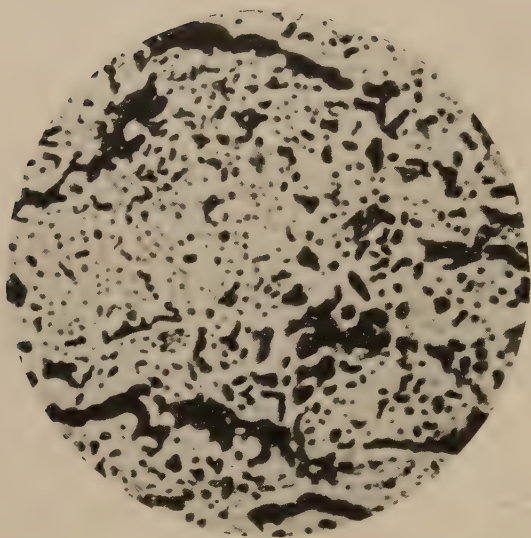


Fig. 23. — Aspect de la couche interne à deux phases
en contact avec l'alliage ($\times 800$).

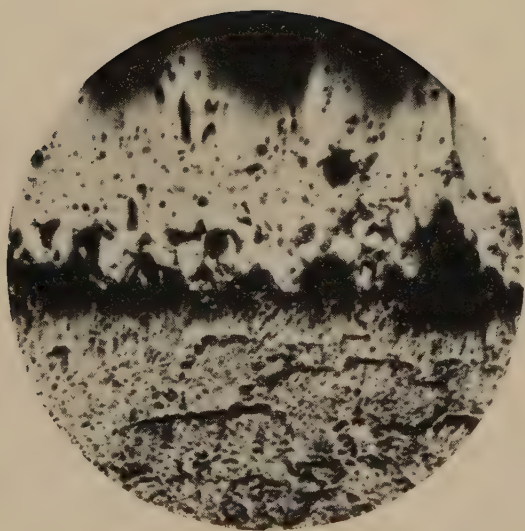


Fig. 24. — Alliage à 18 % de Cr, oxydé 18 h à 1.100°C ,
montrant la disparition de la couche intermédiaire
($\times 210$).



Fig. 25. — Aspects micrographiques montrant la pénétration intergranulaire de la couche interne dans l'alliage sous-jacent ($\times 400$).



Fig. 26. — Précipitation d'oxyde dans l'alliage proche de l'interface ($\times 800$).

1. — *Une couche externe* compacte, assez épaisse très brillante, qui rappelle Fe_2O_3 , et dont la limite supérieure en contact avec l'atmosphère est très irrégulière.

2. — *Une couche plus foncée* très épaisse, dont les limites supérieure et inférieure sont également irrégulières, de compacité très variable suivant les échantillons et la température, dont l'aspect rappelle celui de Fe_3O_4 .

3. — *Une couche interne*, brun foncé, en contact avec le métal semble être constituée de deux phases. En effet, si l'on examine en particulier cette couche avec un grossissement plus élevé, on remarque au sein de celle-ci une précipitation importante d'un constituant plus fragile de couleur plus foncée (fig. 23).

L'aspect décrit ci-dessus n'est pas sensiblement différent lorsqu'on fait varier la teneur en chrome en fonction de la température et de la durée d'oxydation. Seules, les vitesses de croissance des couches se trouvent modifiées. En effet, pour un même alliage oxydé pendant des temps croissants, on assiste à un certain moment à la disparition de la couche intermédiaire. Il ne reste plus que deux couches bien marquées : la couche externe très épaisse et brillante, et la couche interne à deux phases en contact du métal (fig. 24).

En ce qui concerne le contact métal-oxyde, en aucun cas il n'a été possible d'obtenir un interface rectiligne comme dans le cas d'un métal pur (fer ou cuivre par exemple). On assiste toujours à une pénétration plus ou moins profonde de l'oxyde le long des joints des grains de l'alliage sous-jacent (fig. 25) et, au bout d'un certain temps, à une fine précipitation d'oxyde dans le métal proche de cet interface (fig. 26).



III. — ETUDE DES CONSTITUANTS DE L'ALLIAGE EN COURS D'OXYDATION

L'étude micrographique de l'oxydation, pour intéressante qu'elle soit dans ses conclusions sur la marche du phénomène, n'envisage cependant qu'un aspect très limité du problème. Elle néglige, en effet, la constitution chimique et cristallographique des produits formés. Cette lacune est particulièrement grave lorsqu'il s'agit d'un système susceptible, comme l'alliage fer-chrome, de donner naissance à plusieurs oxydes.

Les analyses chimiques faites par Pfeil sur les couches d'oxyde obtenues sur les alliages fer-chrome ayant montré une distribution irrégulière de chrome dans les différentes couches, il était nécessaire de préciser la nature des phases en présence et de connaître leur composition. Comme dans l'étude des alliages fer-nickel, nous avons utilisé conjointement l'analyse au moyen des rayons X et l'analyse chimique.

Nous avons examiné, à l'aide de ces deux méthodes, les pellicules formées à l'air, à différentes températures comprises entre 900 et 1.250°C, par chauffage d'échantillons de composition variable en chrome. Les poudres étaient prélevées sur les échantillons oxydés, en essayant de respecter le plus possible les différentes couches d'oxyde, soit par décollement de la couche externe, soit par grattage de la couche interne assez friable. Ces opérations, bien que délicates, sont assez faciles dans le cas des pellicules épaisses. Dans le cas de pellicules minces, nous avons prélevé un échantillon moyen sur l'ensemble de l'oxyde.



A. — Etude au moyen des Rayons X.

a) *Etude qualitative.* — L'étude qualitative des phases en présence a été faite par la méthode Debye-Scherrer en utilisant le rayonnement du chrome très dispersif et une chambre circulaire de $\frac{180}{2\pi}$ mm de rayon.

Les diagrammes révèlent la présence de trois phases :

— Une phase de *structure rhomboédrique*, correspondant à l'oxyde externe du type M_2O_3 .

— Une phase de *structure spinelle*, du type M_3O_4 .

— Une phase de *structure cubique à faces centrées*, dont le paramètre cristallin varie de 4,28 à 4,30 Å. Cette phase correspond au protoxyde de fer FeO .

Les diagrammes montrent la présence de FeO tant que l'oxyde est en présence de métal support. Cela prouve donc une diffusion prépondérante de l'élément fer dans ces conditions.

Au fur et à mesure que l'oxydation se prolonge, quand tout l'alliage est passé à l'état d'oxyde, nous assistons progressivement à la disparition de la phase FeO au profit de la phase M_3O_4 , de M_3O_4 au profit de M_2O_3 .

Ainsi nous pouvons résumer, par exemple, pour l'alliage à 18 % de chrome à 1.100°C l'évolution des phases au cours de l'oxydation :

Durée d'oxydation h	Phases dans l'oxyde
0	Alliage FeCr (à 18 % de Cr) épaisseur = 0,5 mm
10	M_2O_3 M_3O_4 — FeO FeCr
15	M_2O_3 M_3O_4 — FeO
20	M_2O_3 M_3O_4
45	M_2O_3

Notons que ces phénomènes se produisent d'autant plus rapidement que la teneur en chrome est faible et que l'épaisseur de l'échantillon moindre. (Ex. : une plaquette de 7,75 % Cr de 2 mm d'épaisseur oxydée pendant 120 h présente encore une phase de structure M_3O_4).

b) *Etude quantitative.* — Afin de préciser l'influence du chrome dans les phases en présence, telles M_2O_3 et M_3O_4 , nous avons fait appel à la mesure des paramètres cristallins, en utilisant une méthode de diffraction des rayons X appropriée à notre étude.

En effet, comme nous l'avons vu par l'analyse qualitative, ces phases possèdent soit un réseau cristallin à grande maille (type spinelle), soit à faible degré de symétrie (type rhomboédrique) ; même avec l'emploi d'une anticathode à grande longueur d'onde, les chambres de diffraction des poudres habituellement utilisées donnent, avec ces substances, des clichés très confus dont les raies très nombreuses s'enchevêtrent ou sont noyées dans le voile général du fond continu. C'est dans la zone de faibles angles de diffraction correspondant aux plans réticulaires à faibles indices que le fond continu est le plus intense.

Le dispositif, dans lequel on associe un monochromateur à lame courbe à une chambre de focalisation de Seeman-Bohlin, répond bien aux conditions fixées par notre étude : suppression du fond continu et accroissement du pouvoir séparateur dans la zone des faibles angles de diffraction (23). Cette méthode, par suite des qualités de finesse et de contraste des clichés, nous a permis non seulement d'identifier les composés à l'état pur et de les rechercher dans un mélange, mais encore de mettre en évidence les possibilités qu'ont ces corps de former des solutions solides.

Les diagrammes ont été obtenus avec le rayonnement rigoureusement monochromatique $\lambda K\alpha$ Cr = 2,2850, en présence de NaCl comme étalon.

L'examen de ces clichés montre la présence, durant l'oxydation d'un alliage, des trois phases M_2O_3 — M_3O_4 — FeO. La mesure des paramètres cristallins nous permet d'énoncer les conclusions suivantes :

1. — *Présence de FeO* (structure cubique à faces centrées), en général de maille élevée, de l'ordre de 4,30 Å, ce qui indique une forte diffusion des atomes de fer de l'alliage pendant l'oxydation de ce dernier.

2. — *Présence de M_3O_4* (structure spinelle type Fe_3O_4). Cette phase, que l'on rencontre dans les échantillons oxydés jusqu'à des durées très prolongées, est susceptible de fortes variations du paramètre cristallin.

Cette variation de paramètre peut être reliée à deux facteurs principaux : la concentration en chrome de l'alliage initial et la durée d'oxydation. On sait, en effet, que lorsque le chrome est oxydé en présence d'oxyde de fer, il peut se former du chromite de fer $FeCr_2O_4$, dont la structure est identique à celle de Fe_3O_4 .

Dans les échantillons oxydes, nous avons pu effectivement mettre en évidence la présence de chrome à l'état FeCr_2O_4 , pur ou en solution solide avec la magnétite Fe_3O_4 .

Ainsi, par exemple, si l'on explore en profondeur un échantillon fortement oxydé (alliage FeCr à 18 % de Cr , à 1.100°C pendant 41 h), les oxydes de structure M_3O_4 prélevés à différents niveaux ont des paramètres cristallins moyens présentant les valeurs suivantes : 8,385, 8,364, 8,352 et 8,344.

Les valeurs extrêmes 8,385 (correspondant à Fe_3O_4 pur) et 8,344 (correspondant à FeCr_2O_4) s'observent aux limites supérieure et inférieure de la couche à structure spinelle tant qu'il subsiste du métal intact à la base des oxydes. On notera que le chromite de fer FeCr_2O_4 qui apparaît à la base de cette couche d'oxyde se trouve en équilibre avec l'oxyde FeO tant qu'il subsiste du métal intact.

3. — *Présence de M_2O_3* (structure rhomboédrique type Fe_2O_3 α). Cette phase se rencontre dans les diagrammes effectués sur des couches entières. L'examen de ces diagrammes permet d'affirmer que l'oxyde se trouvant dans la couche externe en contact avec l'atmosphère est formé de Fe_2O_3 α pur, même jusqu'à des durées très prolongées de l'oxydation. Bien que cette méthode soit très sensible et permette de déceler des phases étrangères à de faibles concentrations, nous ne pouvons affirmer la présence de chrome à l'état de Cr_2O_3 en solution solide avec Fe_2O_3 à moins de 5 %. Pour des teneurs supérieures, on assiste à des variations de paramètres très sensibles, ce qui se produit pour un échantillon oxydé entièrement ; par exemple, un alliage FeCr à 18 % de chrome oxydé pendant 9 h à 1.100°C a pour caractéristiques cristallines $a = 5,397 \text{ \AA}$, $\alpha = 55^\circ 22' 40''$

* *

B. — Analyse chimique.

Parallèlement à la détermination des constituants de l'oxyde superficiel, nous avons fait l'analyse chimique de différents échantillons oxydés, en essayant, comme pour l'analyse aux rayons X, de respecter les différentes couches de l'oxyde.

La mise en solution des oxydes présente certaines difficultés. La fusion alcaline étant très délicate, nous avons adopté pour le chrome la méthode suivante :

L'oxyde broyé au mortier d'agate est attaqué au moyen de 25 cm^3 de $\text{H}_2\text{SO}_4 \left(\frac{1}{1} \right)$ en chauffant légèrement pendant une vingtaine de minutes. On ajoute ensuite 20 cm^3 de $\text{H}_3\text{PO}_4 \left(\frac{1}{1} \right)$ et l'on porte à l'ébullition jusqu'à apparition des fumées blanches, après dilution à l'eau chaude le Cr^{3+} est oxydé en Cr^{6+} par addition d'un mélange de 1 cm^3 de MnO_4K , 5 cm^3 de NO_3Ag (1 %) et 1 g de $\text{S}_2\text{O}_8 (\text{NH}_4)_2$. On porte à ébullition environ 10 minutes jusqu'à teinte violette franche due à MnO_4K . On ajoute 5 cm^3 d' $\text{HCl} \left(\frac{1}{3} \right)$. On chauffe pendant 5 minutes et refroidit à température ordinaire. Le dosage du Cr est effectué au moyen de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 (\text{N}/10)$ en titrant un excès de $\text{SO}_4\text{Fe SO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} (\text{N}/5)$, en présence de diphénylamine sulfonate de baryum comme indicateur.

Il est recommandé de faire un essai témoin dans les conditions opératoires identiques, en se servant des mêmes quantités de réactif. On a ainsi après correction des volumes :

Si a est le poids d'oxyde utilisé en gramme

n le nombre de cm^3 de $\text{SO}_4\text{FeN}/10$

m le nombre de cm^3 de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2\text{N}/10$,

$$\% \text{ Cr} = \frac{n - m}{a} \times 0,1734.$$

Nous donnons dans le tableau suivant les résultats relatifs à différents essais effectués sur les couches externes et internes.

Dans certains cas, quand ces couches sont particulièrement épaisses et bien définies, nous avons pu séparer un oxyde intermédiaire dans lequel nous avons dosé le fer et le chrome.

Tableau des résultats donnés par l'analyse chimique

Alliage initial	Température °C	Durée h	Couche externe			Couche moyenne				Couche interne			
			Fe %	Cr %	FeO ₂ %	Fe %	Cr %	Fe ₃ O ₄ %	CrO ₃ %	Fe %	Cr %	FeO %	CrO ₃ %
2,62 % de Cr	950	60	69,8	0	99,74	—	—	—	—	64,1	11,2	82,43	16,36
	1.000	28	69,6	0	99,46	—	—	—	—	65,8	9,1	84,61	13,28
	—	42	68,8	0	98,31	66,6	58	92,57	8,47	58,5	16,5	75,23	24,10
7,75 % de Cr	1.000	35	69,6	0	99,46	67,5	2,4	93,82	3,50	59,9	15,4	77,13	22,49
	—	71	69,3	0	99,02	61,0	4,2	89,8	6,13	47,4	19,7	60,95	23,77
	1.100	12	—	—	—	—	—	—	—	62,2	12,4	79,98	18,11
	—	25	69,1	0	98,74	—	—	—	—	57,8	16,0	74,33	23,77
	—	37	69,0	Tr.	98,60	56,8	10,2	78,95	14,90	59,0	17,4	75,87	25,42
18 % de Cr	—	51	69,1	Tr.	98,74	54,3	8,40	75,47	12,27	57,6	17,9	74,07	26,15
	1.100	15	69,2	0	98,88	—	—	—	—	50,6	25,4	65,07	37,10
	—	40	68,7	Tr.	98,17	50,4	19,5	70,05	28,48	42,2	27,9	54,26	40,76
23 % de Cr	1.250	67	68,5	Tr.	97,88	46,7	22,0	64,91	32,14	25,8	41,4	33,17	60,48
										27	40,1	34,72	58,58

Cependant, comme il est très difficile de séparer quantitativement les différentes couches, les valeurs que nous donnons sont très approchées et sont souvent le résultat moyen de plusieurs analyses effectuées sur une même prise d'essai.

L'examen de ce tableau montre nettement la croissance rapide de la concentration en chrome dans l'oxyde au contact du métal, au fur et à mesure qu'elle augmente d'alliage. Cette concentration diminue au fur et à mesure que l'on se rapproche de la couche externe, où, dans certains cas, nous avons pu déceler des traces indosables par cette méthode.

* *

1. Le fait essentiel qui se dégage des observations précédentes est qu'au cours de l'oxydation d'un alliage fer-chrome le chrome s'oxyde en même temps que le fer. L'oxyde de chrome Cr_2O_3 formé se répartit suivant des concentrations variables aux différents niveaux de la pellicule ; il réagit avec les oxydes de fer en donnant naissance soit à des solutions solides, soit à des composés définis du type chromite. La composition et la structure réalisées à un niveau déterminé dépendent d'une part des vitesses relatives de diffusion antagonistes du fer et de l'oxygène, et d'autre part du rapport des concentrations en fer et en chrome en ce point.

2. Du point de vue micrographique, l'identification des deux phases dans la couche interne peut s'interpréter facilement. Dans la *figure 23* représentant cette couche, la phase grise plus absorbante est du FeO , tandis que la phase noire est du FeCr_2O_4 .

Il est impossible d'identifier le chrome en solution solide dans Fe_3O_4 ou Fe_2O_3 .

3. En exprimant les teneurs en oxyde dans les différentes couches en fonction des différences d'oxydation du fer, nous voyons qu'à 1 % près (*tableau*) :

— la couche externe n'est composée que de Fe_2O_3 pur, sauf pour les alliages à 7,75 % — 18 — 23 % de Cr et des durées prolongées ;

— la couche intermédiaire prélevée a une composition variable suivant les échantillons ; elle répond à la formule générale M_3O_4 , qui inclut comme termes limites les oxydes Fe_3O_4 et FeCr_2O_4 ;

— la couche interne composée de FeO et FeOCr_2O_3 donne une somme très près de 100.

ÉTUDE DU MÉCANISME DE L'OXYDATION DES ALLIAGES FER-CHROME

Nous sommes maintenant en mesure de comprendre le mécanisme de l'oxydation des alliages fer-chrome, lorsqu'elle s'opère dans des conditions où la réaction est assez active et donne naissance à des couches d'oxyde d'épaisseur notable (24).

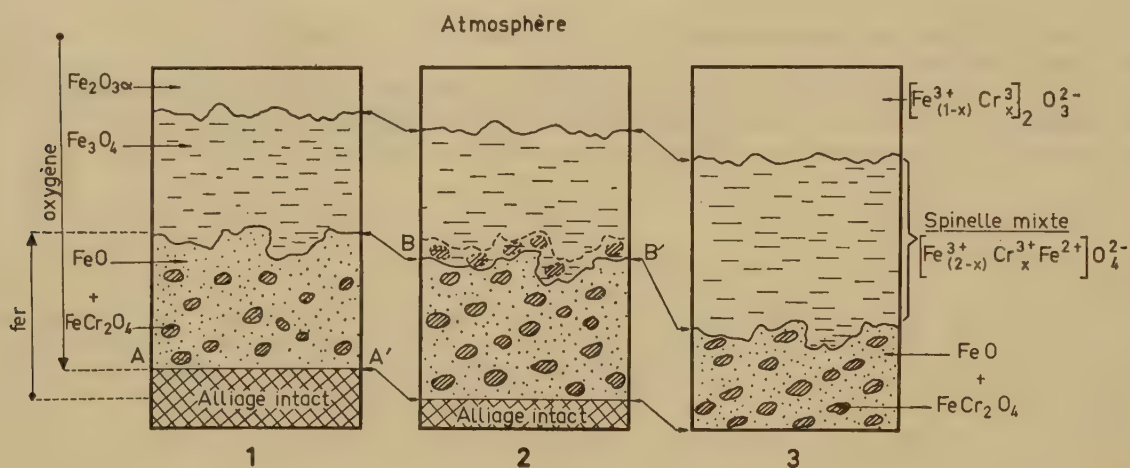


Fig. 27. — Schéma résumant le processus d'oxydation des alliages fer-chrome.

D'après nos observations, la couche d'oxyde formée après quelques heures d'oxydation comporte de la base au sommet les régions suivantes (schéma 1, fig. 27) :

— Au contact de l'alliage, une région biphasée, constituée par une matrice de protoxyde de fer FeO dans laquelle sont dispersés des granules de chromite de fer FeCr₂O₄.

— Immédiatement au-dessus de la précédente, une région monophasée, dont la structure cristalline est celle des spinelles et dont la teneur en chrome diminue de la base au sommet, la partie supérieure étant constituée presque exclusivement par le spinelle pur Fe₃O₄.

— Une région supérieure en contact avec l'atmosphère constituée par du sesquioxyde de fer Fe₂O₃ α rhomboédrique.

Considérons tout d'abord les phénomènes qui se produisent au voisinage de l'interface métal-oxyde (AA'). L'oxygène, ayant diffusé à travers l'ensemble des réseaux cristallins des oxydes supérieurs, parvient au niveau de l'interface métal-oxyde et oxyde la totalité du chrome et une partie du fer de la surface de l'alliage. Le chrome passe à l'état de Cr₂O₃ et le fer donne FeO, comme dans le cas de l'oxydation du fer pur. Cr₂O₃ se

combine instantanément à FeO, qui se trouve en grand excès du fait de la composition initiale de l'alliage, et donne naissance aux granules de chromite de fer FeCr_2O_4 qui restent dispersés au sein de l'excès de FeO.

On notera que nous avons admis l'oxydation totale et immédiate du chrome au niveau de l'interface AA', en considérant implicitement qu'une partie du fer pouvait échapper à l'oxydation à ce niveau, par suite de sa diffusion très active dans l'oxyde FeO, démontrée par les recherches antérieures sur l'oxydation du fer pur. Il ne peut en être de même pour le chrome, qui est totalement insoluble dans FeO à ces températures, aussi bien à l'état d'élément qu'à l'état de sesquioxyde Cr_2O_3 . La formation sur place du composé défini FeCr_2O_4 ne permet pas non plus la diffusion du chrome puisque celui-ci est dispersé en granules dans une phase avec laquelle il ne peut contracter aucune solution solide.

D'après ce qui précède, la couche de FeO au contact du métal oppose un obstacle important à la diffusion du chrome vers l'atmosphère ; elle s'opposerait même totalement à cette diffusion, si un phénomène nouveau n'intervenait ensuite. En effet, au fur et à mesure que l'oxyde FeO s'éloigne du métal de base, l'influence de l'oxygène s'accroît et à un certain niveau les conditions se trouvent réunies pour que l'oxyde FeO se transforme en Fe_3O_4 (schéma 2, interface BB'). Les granules de chromite se trouvent de ce fait placés dans une matrice de composition nouvelle et de structure isomorphe. Ils s'y dissolvent immédiatement, en donnant une phase spinelle mixte comportant à sa base une teneur en chrome évidemment inférieure à celle du chromite pur, mais cependant non négligeable. C'est la zone monophasée intermédiaire. Du fait du faible apport de chrome qu'elle reçoit à la base, cette phase voit sa teneur en chrome décroître rapidement lorsqu'on s'élève dans la pellicule, ce qui explique qu'elle est constituée de magnétite pure dans sa partie supérieure.

Dans la région superficielle, la couche d'oxyde Fe_3O_4 se transforme à son tour en donnant naissance à du sesquioxyde rhomboédrique $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$. Du fait que le chrome est resté dans les couches profondes, cette dernière réaction est identique à celle que l'on observe dans l'oxydation superficielle du fer pur.

Le mécanisme qui vient d'être exposé peut être considéré comme valable tant qu'il subsiste de l'alliage non oxydé à la base de la pellicule d'oxyde. Lorsque le métal est disparu, par suite d'une oxydation prolongée (schéma 3), de nouvelles transformations apparaissent. La couche intermédiaire de spinelle mixte se développe aux dépens de la couche inférieure de FeO, par suite de l'action oxydante plus intense, et les granules de chromite s'y dissolvent peu à peu, en accroissant la teneur en chrome dans l'ensemble de la couche de structure spinelle.

La couche supérieure de sesquioxyde se développe en même temps rapidement aux dépens de la couche de spinelle, et le chrome qui n'était jamais apparu dans cette région s'y répand à son tour sous forme d'une solution solide $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$.

La disparition du métal tend donc non seulement à entraîner une évolution des oxydes vers les états d'oxydation maxima, comme cela se produit dans l'oxydation du fer pur, mais encore à uniformiser la teneur en chrome dans l'ensemble des oxydes.

On notera que notre exposé réserve une part assez importante à la diffusion de l'oxygène à travers les oxydes compacts. Les faits observés ne peuvent en effet être interprétés sur la base exclusive d'une diffusion des éléments métalliques.

RÉSUMÉ

Les points principaux de notre travail peuvent être résumés de la façon suivante :

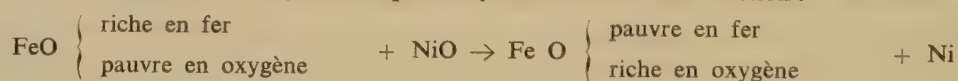
A. — Alliages fer-nickel

a) — L'oxydation du fer de l'alliage se produit d'une manière exclusive pendant une très longue période.

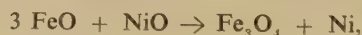
Cette particularité entraîne la formation, dès les premiers instants de l'oxydation, d'une couche enrichie en nickel à la surface de l'alliage.

b) — La formation des oxydes superficiels s'accompagne de l'apparition, au sein du métal, d'une couche mixte métal-oxyde, dont l'origine est due à une pénétration intergranulaire de l'oxygène, qui n'apparaît pas lors de l'oxydation des métaux purs. Il s'agit là d'un phénomène d'oxydation interne analogue à ceux qui ont déjà été signalés par ailleurs.

c) — Les surfaces de contact entre l'alliage et l'oxyde FeO se comportent comme une « membrane semi-perméable » vis-à-vis du fer et du nickel, le fer passant sans difficultés du métal à l'oxyde et diffusant dans celui-ci, grâce aux variations stoechiométriques de FeO, tandis que le nickel est maintenu dans la phase métallique, par suite de la réduction de l'oxyde NiO par l'oxyde FeO suivant la réaction :



d) — Après une durée prolongée l'oxydation sélective s'accompagne de la formation d'oxyde Fe_3O_4 conformément à la réaction



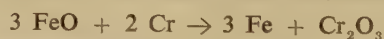
qui fait suite à la précédente.

**

B. — Alliages fer-chrome

a) — Nous avons étudié au préalable, en partant d'oxydes purs, les systèmes constitués par les différents oxydes de fer mis en présence de Cr_2O_3 aux températures élevées. La connaissance des différentes phases et de leur domaine de miscibilité devait faciliter l'interprétation du mécanisme de l'oxydation.

b) — L'oxydation des alliages entraîne le passage simultané à l'état d'oxyde des deux constituants, contrairement à ce qui se produit dans le système fer-nickel. L'absence d'une oxydation, au profit de chrome, à laquelle on aurait pu logiquement s'attendre, se justifie par l'impossibilité de réaliser la réaction :



avec une vitesse appréciable aux températures de nos expériences.

c) — La diffusion du chrome vers les couches superficielles de l'oxyde est beaucoup plus lente que celle du fer tant qu'il subsiste du métal à la base des oxydes. Cela est dû au fait que le chrome est engagé dès le début de son oxydation, sous forme du composé défini FeCr_2O_4 dispersé au sein d'une matrice de FeO dans laquelle il n'est pas soluble.

Nous attirons l'attention en terminant sur deux aspects de notre travail qui nous paraissent essentiels.

D'une part, la diffusion des différents éléments qui participent à la réaction d'oxydation et en déterminent la vitesse dépend non seulement de la nature des phases dans laquelle elle est appelée à se produire, mais encore de la nature des interfaces.

D'autre part la formation de couches mixtes métal-oxyde, au voisinage de la surface de l'alliage soumis à l'oxydation, apparaît comme un phénomène assez fréquent, dont l'importance ne doit pas être sous-estimée, lorsqu'on aborde le problème de l'adhérence des couches d'oxyde sur leur métal support.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 — J. STEAD, *J. Iron and Steel Inst.*, 1916, p. 243.
- 2 — J.H.S. DICKENSON, *J. Iron and Steel Inst.*, 1922, 1, 103.
- 3 — L.B. PFEIL, *J. Iron and Steel Inst.*, 1931, 123, 237.
- 4 — L.B. PFEIL, *J. Iron and Steel Inst.*, 1929, 119, 501.
- 5 — A. PORTEVIN, E. PRETET, E. JOLIVET, *Rev. Métall.*, 1934, 31, 101, 186, 219.
- 6 — R.L. RICKETT et W.P. WOOD, *Trans Amer. Soc. Steel Metal.*, 1934, 32, 347.
- 7 — L.B. PFEIL, Op. Cit.
- 8 — T. TOKUMITU, *Scient. Papers Tokyo*, 1940, 38, 59.
- 9 — A.G. QUARELL, *Nature*, 1940, 145, 589 ; *Nature*, 1940, 145, 821.
- 10 — J. BENARD, O. COQUELLE, *C.R. Acad. Sciences*, 1946, 222, 796-884 ; *Rev. Métall.*, 1946, 43, 116.
J. BENARD, J. TALBOT, *C.R. Acad. Sciences*, 1947, 225, 411 ; *ibid.*, 1948, 226, 912.
J. BARDOLLE, J. BENARD, *C.R. Acad. Sciences*, 1951, 232, 2217-231.
- 11 — J. BENARD, J. MOREAU, *Rev. Métall.*, 1950, 47, 317.
- 12 — R. PAULAIS, *C.R. Acad. Sciences*, 1936, 203, 685.
- 13 — P. MEUNIER, *C.R. Acad. Sciences*, 1935, 201, 1250.
- 14 — J. BENARD, *C.R. Acad. Sciences*, 1937, 205, 912 ; *Bull. Soc. Ch. Fr.*, 1949, 16, D 110.
- 15 — J. MOREAU, J. BENARD, *C.R. Acad. Sciences*, 1951, 232, 1842.
- 16 — J. BENARD, Thèse, Paris 1939 ; *Ann. Chim.*, 1939, 12, 5.
- 17 — R. BERNIER, Thèse, Lille, 1939.
- 18 — M. BOWEN, J.E. SCHAIRER. *Ann. J. Of. Sci.*, 1932, 24, 177.
- 19 — G.R. RIGBY, G.H.E. LOWELL, A.T. GREEN. *Trans. Britain Cer. Soc.*, 1938, 44, 37.
- 20 — E.J.W. VERWEY, E.L. HEILMANN, *J. Chem. Phys.*, 1947, 15, 174.
- 21 — P.E. WRETBAD, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1949, 189, 329.
- 22 — A. MICHEL, E. POUILLARD, *C.R. Acad. Sciences*, 1949, 228, 680.
- 23 — R. FAIVRE, G. CHAUDRON, XI^e Congrès Intern. Chim. Pure et Appli., Londres, 1947, 212/1 ; *Métaux et Corrosion*, février 1947, 258.
- 24 — J. MOREAU, *C.R. Acad. Sciences*, 1953, 236, 85.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Application des traceurs à l'étude de la diffusion dans les corps solides

Paris, le 20 novembre 1952.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A. CHATELET.

Vu et permis d'imprimer.

Paris, le 20 novembre 1952.

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean SARRAILH.

